THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Colette MEYER

INGÉNIEUR E. N. S. C. P.

Première thèse

Contribution à l'étude de l'influence de certains oxydes métalliques sur l'oxydation en phase liquide du cyclohexène par l'oxygène

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 30 mai 1967 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs P. LAFFITTE . . . . *Président*

P. CADIOT . . . . } *Examinateurs*

M. J. C. BALACEANU . } *Examinateurs*

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Colette MEYER

INGÉNIEUR E. N. S. C. P.

Première thèse

Contribution à l'étude de l'influence de certains oxydes métalliques sur l'oxydation en phase liquide du cyclohexène par l'oxygène

UNIV. LEIDEN BIBL.

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 30 mai 1967 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs P. LAFFITTE . . . . *Président*
P. CADIOT . . . . } *Examinateurs*
M. J. C. BALACEANU. }

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen : M. ZAMANSKY

GRASSE	T	Evolution des êtres organisés
PREVOST	T	Chimie organique
WYART	T	Minéralogie et cristallographie
TEISSIER	T	Zoologie
AUGER	T	Physique quantique et relativité
MONNIER	T	Physiologie générale
PIVETEAU	T	Paléontologie
ROCARD	T	Physique E. N. S.
CARTAN	T	Mathématiques E. N. S.
LAFFITTE	T	Chimie générale
N...	T	Géométrie supérieure
COULOMB	T	Physique du globe
CHRETIEN	T	Chimie minérale
BOCQUET	T	Zoologie
KASTLER	T	Physique E. N. S.
EPHRUSSI	T	Génétique
GAUTHERET	T	Biologie végétale CPEM
LUCAS R.		Recherches physiques
THOMAS A.	T	Biologie
MORAND	T	Physique enseignement
SOLEILLET	T	Physique CPEM
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides
DRACH	T	Biologie maritime
QUENEY	T	Météorologie et dynamique de l'atmosphère
GALLIEN	T	Embryologie
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique
THELLIER	T	Physique du globe
PONCIN	T	Mécanique générale
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T	Micropaléontologie
TRILLAT		Microscopie et diffraction électronique
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale
VASSY	T	Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T	Théorie physique
AMIEL	T	Chimie générale
J. P. MATHIEU	T	Physique optique
COUTEAUX	T	Cytologie
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et topologie
FELDMANN	T	Biologie végétale marine
JOST	T	Physiologie comparée
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématiques
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral
CHOUARD	T	Physiologie végétale
MALAVARD	T	Aviation (technique aéronautique)
BRELOT	T	Analyse supérieure
EICHHORN	T	Botanique
BENARD	T	Chimie appliquée
DUGUE	T	Statistique mathématique
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
KIRRMANN	T	Théories chimiques
CHADEFAUD	T	Botanique
Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition
LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie
DEVILLERS	T	Anatomie comparée
EHRESMANN	T	Topologie algébrique
FRANCON	T	Physique SPCN
GLANGEAUD	T	Géographie physique, géologie dynamique
GODEMENT	T	Mathématiques MGP
PISOT	T	Techniques mathématiques de la physique
ROCH	T	Géologie
SCHATZMANN	T	Astrophysique
TERMIER	T	Géologie générale
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
LENNUIER	T	Physique M. G. P.
ROUTHIER	T	Géologie appliquée
Mme TONNELAT	T	Physique théorique
DIXMIER	T	Mathématiques M. P. C.
SOUCHAY	T	Chimie générale
AIGRAIN	T	Electrotechnique
BRUSSET	T	Chimie systématique
LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies
Mme CHAIX	T	Chimie biologique
Mme HUREL-PY	T	Biologie végétale CPEM
PANNETIER	T	Chimie générale I
NORMANT	T	Synthèse organique
YVON	T	Théories physiques
COTTE	T	Physique électricité
DUBOIS J. E.	T	Chimie organique physique
LAMOTTE	T	Zoologie E. N. S.
OLMER	T	Energétique générale
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T	Chimie physique
BROSSEL	T	Physique atomique
BUSER	T	Physiologie comparée
CAMUS	T	Physiologie végétale
CURIEN	T	Minéralogie et cristallographie
POSSOMPES	T	Zoologie
PULLMANN	T	Chimie quantique
TEILLAC	T	Physique nucléaire et radioactivité
VILLE	T	Econométrie
FREYMANN	T	Recherches physiques
ROLLET	T	Chimie minérale
Mlle JOSIEN	T	Chimie SPCN
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides
LUCAS G.	T	Géologie
ALLARD	T	Chimie physique
BERTHELOT	T	Physique des particules fondamentales
BRICARD	T	Météorologie
Mme ALBE-FESSARD	T	Psycho-physiologie
M. JULIA	T	Etude des molécules naturelles complexes
MAGAT	T	Physico-chimie des rayonnements
MONOD	T	Chimie du métabolisme
BRUN	T	Mécanique des fluides I
Mme DUBREIL	T	Mathématiques (Agrégation)
Mme LELONG	T	Mathématiques II E. N. S.
BELLAIR	T	Géologie S. P. C. N.
BOUISSIERES	T	Radiochimie
Mme COUTURE	T	Thermodynamique et mécanique
FRANC		Biologie animale CPEM
SCHNELL	T	Botanique tropicale
STOLKOWSKI	T	Physiologie générale
ACHER	T	Chimie biologique
BAUDOIN	T	Biologie animale CPEM
BEAUMONT		Biologie animale SPCN
BLAMONT		Géophysique ionosphère
BOUREAU	T	Botanique
CURIE D.		Physique MGP
DURAND DELGA	T	Géologie
HELLER	T	Physiologie végétale
TORTRAT	T	Calcul des probabilités
CAILLEUX	T	Géologie SPCN
MAGNAN	T	Physique électricité
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire
Mme CHOQUET-BRUHAT	T	Mécanique analytique et mécanique céleste
Mlle VEIL	T	Physiologie générale
LWOFF	T	Microbiologie
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale
CABANNES	T	Mécanique théorique
CAIRE	T	Géographie physique et géologie dynamique
COMOLET	T	Mécanique des fluides
DELLOUE	T	Physique de l'exosphère
HOUILLON	T	Biologie animale
OLIVIER	T	Anthropologie
SAMUEL	T	Mathématiques (E. N. S. Jeunes filles)
DE POSSEL	T	Analyse numérique
CHARLOT	T	Chimie analytique
CHATELET	T	Chimie CPEM
MATTLER	T	Physique SPCN
AUBOIN	T	Géologie
Mme BENOIT-GUEUTAL	T	Physique nucléaire et radioactivité
BOUGIS		Biologie végétale marine Villefranche s/mer
RIGAUDY	T	Chimie SPCN
COLLONGUES	T	Chimie appliquée
DUBERT		Biochimie
NOZIERES	T	Physique fondamentale
CADIOT		Chimie organique
IVANOFF	T	Océanographie physique
FRANCOIS		Zoologie
TALBOT		Génie chimique
Mme NOUGAREDE		Botanique
BRUHAT	T	Mathématiques MPC
FOURNET		Electricité générale
DEHEUVELS	T	Mathématiques propédeutique
FURON	T	Géologie SPCN
Mme GANS	T	Génétique
GENEVES		Biologie végétale CPEM
HUPE	T	Pétrographie
HOLLANDE	T	Biologie générale
LIONS	T	Analyse numérique
MAITTE	T	Chimie organique
NICOLAS		Géologie appliquée
PANIGEL		Biologie générale
RAVIER	T	Pétrographie
MOREL F.	T	Physiologie comparée
ROSEAU	T	Mécanique théorique des fluides
ROUBINE	T	Electronique E. S. E.
SILBER	T	Chimie CPEM
UEBERSFELD	T	Electronique
THIRY	T	Mécanique céleste
ABELES	T	Physique SPCN
AMAT	T	Thermodynamique
BALKANSKI		Physique M. P. C. 1
LE CORRE	T	Electricité
NATAF	T	Physique nucléaire et radioactivité
ECHALIER		Biologie animale CPEM
BARRAUD	T	Physique CPEM
DARS		Géologie structurale et appliquée
CAMEFORT		Botanique (agrégation)
VICHNIEWSKY	T	Mécanique industrielle
SIGWALT		Chimie SPCN
BLAQUIERE		Automatique
BARUCH		Physique propédeutique
ARNOUS	T	Physique théorique
SLONINSKY		Génétique
MALLIAVIN	T	Mathématiques propédeutique
GAUDEMAR		Chimie propédeutique
BROUSSE	T	Mécanique théorique
ROSCH	T	Astronomie
GUY	T	Physique expérimentale
LAZARD	T	Mathématiques MPC
MOREL P.		Physique MPC
ARSAC		Programmation
LEFEBVRE	T	Chimie MPC
BOK		Physique fondamentale
CHAPEVILLE		Biochimie
BENOIT		Physique CPEM
RIO		Chimie CPEM
JAUZEIN		Géologie ENS
PREVOST G.		Biologie cellulaire
FAVARD P.		Biologie animale CPEM
Mme CHARNIAUX-COTTON		Evolution des êtres organisés
Mlle FICINI		Chimie CPEM
LEQUEUX		Astronomie
COHEN TANNOUDJI		Physique atomique
HERVE	T	Mathématiques
Mme PECKER-WIMEL	T	Astrophysique
TAVERNIER		Physique PC
DURAND Michel		Biologie animale SPCN
PASCAUD		Physiologie
Mme PETIT		Biologie animale CPEM
CAGNAC		Electricité
FALK-VAIRANT		Physique nucléaire
KRASNER	T	Mathématiques
BENZECRI	T	Statistiques
VINH MAU		Physique M. G. P.
DUQUESNES		Physique CPEM
SCHUTZENBERGER	T	Programmation
TREMILLON		Chimie MPC
FAYARD		Chimie MPC
BUVET		Chimie CPEM
AUTHIER		Minéralogie et cristallographie
BONNEFILLE		Electrotechnique
Mme PUISEUX DAO		Biologie végétale
BERGER	T	Géométrie supérieure
Mlle LIBERMANN	T	Mathématiques
DEDONDER	T	Biologie cellulaire
DUFOUR	T	Electronique I. U. T.
SCHAAL		Chimie CPEM
BAUCHOT		Anatomie comparée
LANCE		BV CPEM
GIRAUD		Botanique E. N. S.
HULIN		Physique PC
VIGIER		Génétique
GUERN		Biologie végétale
SLODZIAN		Physique CPEM
LACOMBE		Logique mathématique
TAVLITZKI		Biologie cellulaire
ARVIEU		Physique CPEM
TAXI		B. A. CPEM
COLLENOT		B. A. CPEM
BASSELIER		Chimie propédeutique
BADOUAL		Electronique I. U. T.
ULRICH	T	Physiologie végétale appliquée

LE SECRETAIRE GENERAL : R. POULLAIN

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de l'Institut Français du Pétrole.

J'adresse mes remerciements à M. le Professeur LAFFITTE qui a bien voulu présider ce Jury, ainsi qu'à M. le Professeur CADIOT et à M. BALACEANU qui ont accepté de faire partie de la Commission d'Examen.

Je tiens à remercier M. NAVARRE, Président Directeur Général de l'Institut Français du Pétrole, de m'avoir offert la possibilité d'effectuer cette recherche dans le cadre de mon travail à l'Institut Français du Pétrole.

J'adresse l'expression de ma très vive gratitude à M. BALACEANU Directeur de l'Institut Français du Pétrole, pour sa participation à l'élaboration de ce travail ainsi que pour l'intérêt constant qu'il n'a cessé d'y témoigner.

Je remercie Mlle CLEMENT dont les conseils m'ont été très précieux au cours de cette étude et dont le soutien en a facilité l'accomplissement.

J'adresse également tous mes remerciements à Mme CHANSON et à Mlle CAPPE pour l'aide technique efficace qu'elles ont apporté à la réalisation de ce travail. Je remercie enfin les personnes des différents services de l'Institut Français du Pétrole qui y ont collaboré.

S O M M A I R E

Pages

INTRODUCTION 1

I - SELECTION DES SOLIDES 3

A - Caractéristiques de l'oxydation radicalaire du cyclohexène . 3

B - Mise en évidence de l'activité des solides 5

II - ETUDE DE L'OXYDATION DU CYCLOHEXENE ACTIVEE PAR DES OXYDES METALLIQUES 6

A - Produits formés par la réaction 6

B - Influence des inhibiteurs de réaction radicalaire 10

C - Etude cinétique 10

1) Cinétique initiale 11
a) Validité des mesures 12
b) Influence des paramètres expérimentaux sur la vitesse de réaction 13

Conclusion 18

2) Etude de la période d'induction 18

3) Influence des produits d'oxydation sur la cinétique initiale 22
a) Oxyde de chrome 22
b) Oxydes de cobalt et de manganèse 26

Conclusion 27

III - INTERPRETATION DES RESULTATS 31

IV - GENERALISATION DES RESULTATS 35

A - Oxydation de divers hydrocarbures 35

B - Polymérisation du styrène 37

CONCLUSION 39

PARTIE EXPERIMENTALE 41

BIBLIOGRAPHIE 46

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546604_0106

INTRODUCTION

Il est reconnu que certaines réactions radicalaires en chaînes sont influencées par la présence de parois solides. Ainsi, au cours de la combustion des hydrocarbures, lorsque la pression devient suffisamment basse, les radicaux libres ont la possibilité de diffuser jusqu'aux parois du réacteur sur lesquelles ils se désactivent ; à partir d'une certaine pression, les réactions de rupture de chaînes deviennent suffisamment importantes pour que l'inflammation ne puisse plus se produire ; on observe ainsi une limite d'inflammation à basse pression, qui dépend du diamètre du réacteur (1). D'autres réactions, telles que la pyrolyse en phase gazeuse des composés organiques (2), la synthèse photochimique de l'acide chlorhydrique (3), sont influencées de la même façon par les parois du réacteur à basse pression.

Les solides n'ont pas seulement la propriété de détruire des radicaux libres, ils peuvent également en créer. Cette dernière réaction a été mise en évidence par la mesure de la répartition de la chaleur dégagée dans un réacteur par une réaction radicalaire en phase gazeuse (4). L'initiation hétérogène de radicaux libres a été décelée,par cette méthode, au cours de réactions diverses (5) : synthèse de l'acide chlorhydrique, hydrogénation de l'éthylène, oxydation du propane, réduction de l'anhydride sulfureux par l'oxyde de carbone. Par la suite, de nombreux auteurs ont fait appel au concept de l'initiation hétérogène des chaînes pour rendre compte de mécanismes réactionnels variés (6,7,8).

Une théorie de l'initiation hétérogène des chaînes est proposée par Semenov (5). Par analogie avec le phénomène de semi-conduction, l'auteur admet que certains solides présentent des valences libres de surface, grâce auxquelles ils peuvent dissocier une molécule en radicaux libres ; il discute les conditions thermodynamiques auxquelles se produisent ces réactions. Plus récemment, d'autres auteurs ont développé les équations cinétiques des réactions hétéro-homogènes, c'est-à-dire de réactions dont l'étape hétérogène est celle de rupture ou celle d'initiation (9).

L'étude d'une réaction radicalaire en chaînes s'amorçant au contact d'un solide peut présenter de l'intérêt comme moyen d'accès à la connaissance

de l'étape hétérogène et, par suite, de certaines propriétés du solide. La réaction ainsi mise en oeuvre doit être suffisamment simple et connue pour n'apporter aucune incertitude sur la partie homogène. Parmi les réactions radicalaires se produisant à basse température, l'oxydation des oléfines par l'oxygène est une de celles qui présentent les caractéristiques recherchées. Nous l'avons donc choisie comme réaction test pour examiner le comportement d'un certain nombre de solides, ces solides étant choisis parmi les oxydes métalliques habituellement utilisés comme catalyseurs. Il est apparu effectivement que certains solides étaient des agents activants de la réaction. Nous avons alors entrepris l'étude de la réaction ainsi activée en vue de déterminer si cette dernière possédait bien les propriétés attendues, c'est-à-dire si le solide agit en initiant des radicaux libres qui propagent les chaînes en phase liquide.

La méthode utilisée consiste à confronter les caractéristiques de la réaction activée par un solide à celles observées lorsqu'elle est déclenchée par des initiateurs conventionnels de radicaux libres. Les critères retenus sont : la nature des produits obtenus, la sensibilité aux inhibiteurs de radicaux libres, et la forme de l'équation de vitesse (10).

L'oléfine utilisée dans cette étude est le cyclohexène. Compte tenu des résultats obtenus, on a examiné si une généralisation était possible dans le cas d'autres oxydations, puis d'une autre réaction radicalaire, la polymérisation du styrène.

I - SELECTION DES SOLIDES

L'activité des solides étant examinée par rapport au mécanisme classique de l'oxydation radicalaire du cyclohexène, il est nécessaire de rappeler les caractéristiques de cette réaction.

A - Caractéristiques de l'oxydation radicalaire du cyclohexène

L'oxydation du cyclohexène conduit à la formation d'hydroperoxyde de cyclohexène-2 yle-1, conformément à l'équation :

(1)

Lorsque certaines conditions de l'oxydation sont respectées, le rendement en hydroperoxyde par rapport à l'oxygène absorbé, est voisin de 100 %. Ce n'est plus le cas lorsque, par exemple la température ou la concentration en hydroperoxyde dans le milieu s'élève ; l'hydroperoxyde se décompose partiellement en donnant, comme produits principaux, le cyclohexène-2 ol-1 et la cyclohexène-2 one-1. Certains sels métalliques dissous peuvent catalyser cette décomposition (par exemple les sels de cobalt ou de manganèse sous forme de stearate ou d'acétate).

Lorsque la pression d'oxygène est supérieure à 100 mmHg, le schéma réactionnel est particulièrement simple ; il s'écrit (11) :

initiation	initiateur $\longrightarrow$ radicaux $\xrightarrow{RH}$ R.	V_i
propagation	(R. + O_2 $\longrightarrow$ RO_2. (RO_2. + RH $\longrightarrow$ RO_2H + R.	k_p
terminaison	RO_2. + RO_2. $\longrightarrow$ produits inactifs	k_t

Ce schéma conduit à l'expression suivante de la vitesse de propagation des chaînes :

$$V_p = k_p [RH] V_i^{1/2} k_t^{-1/2} \qquad (2)$$

Si la chaîne est longue, la vitesse de propagation peut être confondue avec la vitesse d'absorption d'oxygène ; il n'en est plus de même lorsque la chaîne devient courte et la vitesse d'absorption d'oxygène s'écrit alors

$$-\frac{dO_2}{dt} = V_p + n V_i \qquad (n \leqslant 2)$$

la valeur de n dépend des étapes d'initiation et de rupture.

L'initiation de la réaction peut être provoquée à l'aide d'un corps qui se décompose thermiquement en radicaux libres, tel par exemple un azonitrile. L'hydroperoxyde formé dans la réaction peut lui-même jouer ce rôle ; si le milieu contient des sels métalliques dissous, ces derniers catalysent la décomposition de l'hydroperoxyde et la vitesse d'initiation augmente alors puisque la chaîne se ramifie.

L'oxydation de l'oléfine seule, c'est-à-dire sans initiateur ni catalyseur, ne se produit qu'après une période d'induction, variable selon la température et le degré de pureté du cyclohexène (ce dernier contenant toujours des traces d'hydroperoxyde) ; elle s'effectue ensuite avec une vitesse croissante au cours du temps, puis la vitesse devient stationnaire et décroît après un certain temps.

B - Mise en évidence de l'activité des solides

Il est aisé d'utiliser les caractéristiques de l'autoxydation thermique du cyclohexène pour examiner quels sont les solides actifs vis-à-vis de la réaction et quelle est la nature de cette activité (accélération ou ralentissement de l'oxydation). L'activité d'un solide doit se traduire par une modification de la période d'induction d'une part, de la vitesse de réaction d'autre part

Les essais sont effectués à la température de 60°, les solides étant utilisés aux concentrations de 20 et 40g l^{-1}. En l'absence de tout additif, le cyclohexène utilisé s'oxyde après une période d'induction de 1 à 2 heures ; la quantité oxydée est au plus égale à 1 % après une période de 7 heures

L'addition de différents oxydes au milieu réactionnel conduit aux résultats suivants :

1) Avec des oxydes tels que : CuO, Cr_2O_3, CoO, MnO_2, NiO, V_2O_5, l'oxydation se produit instantanément et avec une vitesse initiale élevée . Ainsi, il suffit d'une dizaine de minutes pour oxyder 1 % de cyclohexène en présence de 40 $g.l^{-1}$ d'oxyde de cobalt ;

2) Avec des oxydes tels que : MoO_3, TiO_2, ZnO d'une part, Al_2O_3 et SiO_2 d'autre part, un effet d'activation est encore observé, mais il est beaucoup plus faible que précédemment. Ainsi, il faut 3 heures pour oxyder 1 % de cyclohexène en présence de 40 $g.l^{-1}$ d'alumine, oxyde le plus actif de cette série ;

3) Dans certains cas, l'addition d'oxyde a pour effet d'augmenter la période d'induction, celle-ci devenant supérieure à une durée de 7 heures ; nous reviendrons plus loin sur ces effets.

Les résultats précédents montrent que les solides utilisés ne sont pas indifférents vis-à-vis de l'oxydation du cyclohexène. Certains d'entre eux activent de façon spectaculaire cette réaction ; agissent-ils comme des initiateurs de radicaux libres, ou comme des catalyseurs classiques ? C'est ce que nous avons essayé de déterminer en poursuivant l'étude de cette réaction avec trois des oxydes les plus actifs: les oxydes de chrome, de cobalt et de manganèse

II - ETUDE DE L'OXYDATION DU CYCLOHEXENE ACTIVEE PAR DES OXYDES METALLIQUES

A - Produits formés par la réaction

Lorsque le solide est utilisé en faible quantité, l'oxydation conduit, quel que soit l'oxyde, à la formation d'hydroperoxyde avec une sélectivité* voisine de 100 %. Si la concentration en solide augmente, il se forme d'autres produits d'oxydation que l'hydroperoxyde ; ce sont principalement le cyclohexénol et la cyclohexènone ; on obtient également des traces d'époxycyclohexane, de cyclohexanol et de cyclohexanone. Ces produits ont été identifiés par spectroscopie infra-rouge et chromatographie en phase gazeuse dans les solutions de cyclohexène oxydé.

L'influence de la concentration en solide sur la sélectivité en hydroperoxyde est représentée sur la figure 1. La sélectivité diminue quand la concentration en solide augmente ; elle dépend de l'oxyde utilisé, l'oxyde de cobalt donnant les meilleures sélectivités et l'oxyde de chrome les moins bonnes (la comparaison étant faîte à concentration pondérale égale de solide)

Par ailleurs, la nature de l'oxyde influe sur la répartition des produits formés ; les oxydes de cobalt et de manganèse conduisent à la formation de quantités égales d'alcool et de cétone, alors que l'oxyde de chrome forme davantage de cétone que d'alcool (tableau I).

---

* sélectivité % = $\frac{\text{hydroperoxyde formé}}{\text{oxygène absorbé}}$ x 100

TABLEAU I

Produits d'oxydation formés en présence d'oxydes métalliques

Oxyde g.l^{-1}	Oxygène absorbé mol $.l^{-1}$	Hydroperoxyde formé mol l^{-1}	Hydroperoxyde résiduel* mol $.l^{-1}$	Cyclohexénol mol $.l^{-1}$	Cyclohexènone mol $.l^{-1}$
CoO 300	0,51	0,28	0,06	0,24	0,19
MnO_2 200	0,51	0,12	0,06	0,25	0,20
Cr_2O_3 60	0,51	0,20	0,05	0,11	0,38

$[RH] = 9,86$ mol $.l^{-1}$; t = 60°C

Les produits secondaires de l'oxydation apparaissent très tôt au cours de la réaction ; l'analyse effectuée à l'avancement** de 0,5 % permet de les déceler à ce stade de la réaction. Ceci est confirmé par les courbes donnant en fonction du temps l'évolution de l'oxygène consommé et de l'hydroperoxyde formé (fig. 2).

Ces résultats correspondent à ceux que l'on observe en oxydation radicalaire lorsque la décomposition de l'hydroperoxyde est favorisée. Nous avons donc examiné si les solides avaient une influence sur la décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexène, au cours d'expériences effectuées à 60° sous atmosphère d'azote avec des solutions d'hydroperoxyde de cyclohexène dans le cyclohexène.

---

* La présence d'hydroperoxyde étant indésirable pour l'analyse, l'hydroperoxyde formé au cours de l'oxydation est décomposé sous azote avant l'analyse.

** avancement % = $\frac{\text{oxygène absorbé} \times 100}{\text{oxygène nécessaire pour transformer le cyclohexène en hydroperoxyde}}$

On constate que les trois oxydes ont la propriété d'activer la décomposition de l'hydroperoxyde. La vitesse de décomposition diminue au cours du temps ; la décomposition est d'autant plus rapide initialement que le solide ou l'hydroperoxyde sont en concentration plus élevée (fig. 3 et 4). Même à très faible concentration, la teneur en hydroperoxyde s'abaisse en quelques minutes, lorsque la quantité de solide est suffisamment élevée (tableau II).

TABLEAU II

Décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexène en faible concentration dans le cyclohexène

Oxyde $g.l^{-1}$		Hydroperoxyde initial $mol.l^{-1}$	Hydroperoxyde résiduel* $mol.l^{-1}$
CoO	100	0,012	0,005
MnO_2	100	0,012	0,006
Cr_2O_3	60	0,012	0,001

* dosé après 3 mn d'agitation sous azote à t = 60°C

Les produits issus de la réaction de décomposition de l'hydroperoxyde sont les mêmes que les produits secondaires de l'oxydation, le cyclohexènol et la cyclohexènone demeurant les principaux produits (tableau III).

TABLEAU III

Produits formés au cours de la décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexène

Oxyde $g.l^{-1}$		Hydroperoxyde résiduel $mol.l^{-1}$	Cyclohexénol $mol.l^{-1}$	Cyclohexénone $mol.l^{-1}$
CoO	300	0,048	0,175	0,154
MnO_2	200	0,006	0,200	0,139
Cr_2O_3	80	0,012	0,118	0,286

$[RO_2H]_0$ = 0,3 mol $.l^{-1}$; agitation 120 minutes sous azote à t = 60°C

L'ensemble des résultats précédents conduit à la conclusion que l'oxydation du cyclohexène effectuéeen présence d'oxydes métalliques est la réaction d'hydroperoxydation. En effet, l'hydroperoxyde est le produit principal de l'oxydation lorsque le solide est utilisé en faible quantité ; la diminution de sélectivité en hydroperoxyde observée quand la concentration en solide augmente est due à la décomposition de l'hydroperoxyde par le solide. Il a en effet été montré que les oxydes activent la réaction de décomposition et ceci, de façon croissante avec leur concentration, que cette décomposition peut être initialement très rapide, et qu'elle conduit à des produits identiques aux sous-produits obtenus au cours de l'oxydation.

B - Influence des inhibiteurs de réaction radicalaire

L'inhibiteur utilisé est l'α naphtol, aux concentrations auxquelles il inhibe habituellement la réaction radicalaire d'oxydation.

L'addition initiale de naphtol au milieu réactionnel entraîne l'apparition d'une période d'induction, qui augmente très rapidement à partir d'une certaine concentration en naphtol (fig. 5) ; à la fin de cette période d'induction, l'oxydation se produit généralement avec sa vitesse normale. Ces résultats sont observés avec les trois oxydes. L'influence de l'α naphtol sur la réaction est confirmée par une expérience effectuée en ajoutant le naphtol en cours d'oxydation. La vitesse d'oxydation diminue dès l'introduction de l'inhibiteur ; elle diminue de plus en plus si l'on renouvelle plusieurs fois l'addition de naphtol.

Il apparaît donc que le naphtol a une influence inhibitrice sur l'oxydation du cyclohexène effectuée en présence d'oxydes métalliques ; le caractère de cette influence est celui qui conduit habituellement à reconnaître l'intervention de radicaux libres dans un milieu réactionnel.

C - Etude cinétique

La vitesse de réaction évolue au cours du temps, et ceci de façon différente selon l'oxyde utilisé ; nous avons examiné cette évolution jusqu'à l'avancement de 10 %.

Selon l'allure présentée par les courbes d'oxydation, on peut distinguer le cas des oxydes de cobalt et de manganèse de celui de l'oxyde de chrome.

- Dans le cas des oxydes de cobalt et de manganèse, la vitesse d'oxydation est maximale au début de la réaction ; elle diminue ensuite constamment au cours du temps (fig. 6). Ainsi, dans les conditions de la figure 6, la vitesse a diminué d'un facteur 3 lorsque la réaction atteint l'avancement de 7 à 8 %. La diminution de vitesse apparaît dès l'avancement de 0,5 à 1 % ; c'est aux plus faibles concentrations en solide que cet effet se manifeste le plus vite.

- Dans le cas de l'oxyde de chrome, la vitesse d'oxydation augmente au cours du temps. Cette accélération de l'oxydation est surtout prononcée aux faibles concentrations en oxyde de chrome ; elle se produit de plus en plus tard lorsque la concentration en solide augmente (fig. 7). Ainsi, avec 4 $g.l^{-1}$ d'oxyde, la vitesse a augmenté d'un facteur 3 lorsque l'avancement atteint 4,5 %, alors qu'elle n'est que très peu supérieure à la vitesse initiale, au même avancement avec 40 $g.l^{-1}$ d'oxyde. L'évolution de l'oxydation dépend également de la température, l'accélération diminuant quand la température s'abaisse ; à basse température, on peut même ne plus l'observer ; la vitesse d'oxydation diminue alors à partir d'un faible avancement.

Par ailleurs, on observe souvent tout au début de la réaction une période de très courte durée pendant laquelle l'oxydation est ralentie (fig. 8) ; ce phénomène est peu reproductible alors que la période suivante de l'oxydation est bien reproductible.

L'hydroperoxyde s'accumule dans le milieu au cours du temps, quel que soit l'oxyde utilisé, la sélectivité en hydroperoxyde variant peu avec l'avancement de la réaction.

Les résultats précédents conduisent à étudier la cinétique de la réaction dans sa période initiale.

1) Cinétique initiale

La vitesse mesurée est la vitesse initiale dans le cas des oxydes de cobalt et de manganèse. Dans le cas de l'oxyde de chrome, la vitesse est mesurée après le ralentissement initial de la réaction, à l'avancement de 0,5 %.

L'étude cinétique est effectuée en choisissant des concentrations en solide suffisamment élevées pour que l'activation de la réaction soit notable mais permettant cependant d'obtenir une bonne sélectivité en hydroperoxyde. Ces concentrations sont les suivantes :

CoO	100 $g.l^{-1}$	sélectivité = 82 %
MnO_2	4 $g.l^{-1}$	sélectivité = 98 %
Cr_2O_3	4 $g.l^{-1}$	sélectivité = 77 %

a) Validité des mesures

La réaction faisant intervenir trois phases différentes (gazeuse, liquide, solide), il est nécessaire de s'assurer que les phénomènes de diffusion ne sont pas limitatifs, c'est-à-dire que les conditions d'agitation du milieu réactionnel sont suffisantes.

La figure 9 montre que la vitesse d'oxydation devient indépendante de la vitesse d'agitation à partir d'une certaine valeur, variable selon l'oxyde utilisé. L'étude a été effectuée aux vitesses d'agitation correspondant aux paliers de la figure 9.

La reproductibilité de la mesure de vitesse a été examinée au cours d'expériences consécutives ainsi qu'au cours d'expériences effectuées à différents intervalles de temps.

Les valeurs de la vitesse moyenne et de l'écart-type obtenues avec les trois oxydes sont rassemblées dans le tableau IV. Dans le cas des oxydes de cobalt et de manganèse, ces valeurs correspondent à différentes séries comportant 4 à 5 mesures effectuées à la suite et à une série de mesures isolées ; il s'agit de mesures isolées dans le cas de l'oxyde de chrome (la vitesse étant mesurée à l'avancement de 0,5 %).

TABLEAU IV

Reproductibilité de la mesure de la vitesse d'oxydation

		Vitesse moyenne mol l^{-1} s^{-1}	Ecart-type mol l^{-1} s^{-1}
CoO 100 $g.l^{-1}$	1ère série	$283\ 10^{-6}$	$4\ 10^{-6}$
	2ème série	$271\ 10^{-6}$	$3,5\ 10^{-6}$
	3ème série	$265\ 10^{-6}$	$5\ 10^{-6}$
	mesures isolées	$273\ 10^{-6}$	$13,5\ 10^{-6}$
MnO_2 4 $g.l^{-1}$	1ère série	$152\ 10^{-6}$	$1,5\ 10^{-6}$
	2ème série	$148\ 10^{-6}$	$2,5\ 10^{-6}$
	mesures isolées	$149\ 10^{-6}$	$6,5\ 10^{-6}$
Cr_2O_3 4 $g.l^{-1}$	mesures isolées	$60\ 10^{-6}$	$1,5\ 10^{-6}$

$[RH] = 9,86$ mol l^{-1} ; t = 60°C

La reproductibilité de la mesure de vitesse est meilleure lorsque les mesures sont effectuées à la suite que dans le cas de mesures isolées ; elle est meilleure pour l'oxyde de chrome que pour les oxydes de cobalt et de manganèse.

b) Influence des paramètres expérimentaux sur la vitesse de réaction

) Pression d'oxygène

L'influence de l'oxygène sur la réaction est déterminée en mesurant à volume constant la variation de pression en fonction du temps (la pression d'oxygène variant entre 550 et 100 mmHg).

Les courbes obtenues présentent deux branches distinctes (fig. 10) ; le long de la première branche, la vitesse d'oxydation varie peu (et de la même façon qu'au cours d'une oxydation à pression constante) ; à partir d'une certaine valeur de la pression, la vitesse diminue rapidement et devient très faible. Il apparaît donc que la pression d'oxygène n'a d'influence sur la vitesse de réaction que si elle devient inférieure à une certaine limite. Les valeurs de la pression limite obtenues avec les trois oxydes sont les suivantes (tableau V):

TABLEAU V

Pression limite d'oxygène

Oxyde $g.l^{-1}$		Pression limite d'oxygène mmHg
CoO	100	220
MnO_2	4	125
Cr_2O_3	4	200

$[RH] = 9,86$ mol l^{-1} ; t = 60°C

Ces résultats sont confirmés par des expériences au cours desquelles on mesure la vitesse initiale d'oxydation à pression constante avec des mélanges oxygène-azote de composition variable.

Il apparaît donc que la réaction présente un ordre 0 par rapport à l'oxygène aux pressions supérieures à 220 mmHg, c'est-à-dire dans les conditions de l'étude cinétique (la pression d'oxygène étant de 360 mmHg). Ce résultat est analogue à celui de l'oxydation radicalaire classique.

) Concentration en cyclohexène

La détermination de l'ordre de la réaction par rapport au cyclohexène est effectuée en utilisant deux solvants : le benzène et la cyclohexanone. L'on a vérifié que ces solvants ne s'oxydaient pas à la température de 60° en présence des oxydes utilisés

La vitesse d'oxydation varie linéairement avec la concentration en cyclohexène lorsque le diluant utilisé est le benzène ; il n'en est plus de même en présence de cyclohexanone, la vitesse devenant alors très faible par rapport à la loi de dilution linéaire (fig. 11, 12 et 13)

L'oxydation du cyclohexène en présence de solvants présente par ailleurs certaines particularités.

1) Lorsque la concentration en solvant augmente, il peut arriver que l'oxydation ne se produise plus qu'après une certaine période d'induction Celle-ci reste faible dans les conditions expérimentales correspondant aux figures précédentes (elle est au plus égale à 15 minutes). Elle peut devenir importante si la concentration en oxyde augmente ; ainsi avec l'oxyde de cobalt et un mélange 90 % cyclohexène - 10 % cyclohexanone, la réaction ne se produit qu'après un délai de 135 minutes lorsque la concentration en oxyde de cobalt est de 140 g l^{-1}, alors qu'elle se produit en 3 minutes avec une concentration de 100 g.l^{-1}.

Ce phénomène de période d'induction est observé en présence de benzène et de cyclohexanone pour les oxydes de cobalt et de manganèse, en présence de benzène seulement pour l'oxyde de chrome ; il n'est pas toujours reproductible.

2) La cyclohexanone modifie l'allure de la courbe d'oxydation obtenue avec les oxydes de cobalt et de manganèse ; en présence de ce diluant, l'oxydation débute lentement, puis la vitesse augmente, atteint une valeur limite et décroît. Ce phénomène est favorisé par l'augmentation de la concentration en cyclohexanone ou de la concentration en solide

Les vitesses reportées sur les figures 11 et 12 sont les vitesses initiales lorsque l'oxydation présente un debut linéaire et les vitesses limites lorsque ce n'est plus le cas ; ces vitesses limites demeurent donc très faibles

L'utilisation d'une autre cétone comme la méthyl éthyl cétone, conduit aux mêmes formes de courbe d'oxydation, mais le ralentissement de la réaction est beaucoup moins important.

Il est à remarquer que l'influence des cétones est différente dans le cas de l'oxydation radicalaire classique, les vitesses étant alors plus élevées que celles correspondant à la loi de dilution linéaire.

L'ordre de la réaction par rapport au cyclohexène ne peut être défini de façon simple en présence d'oxydes que lorsque le diluant utilisé est le benzène : il est alors égal à 1, de même que pour l'oxydation radicalaire. En présence de cétones, l'ordre devient supérieur à 1, et cet effet est spécifique des oxydes utilisés. De plus, le fait même de diluer le cyclohexène amène certaines anomalies, que le solvant utilisé soit le benzène ou la cyclohexanone.

) Concentration en solide

La vitesse d'oxydation augmente avec la concentration en solide (fig. 14 et 15), l'étude est limitée du côté des fortes concentrations par l'apparition d'une période d'induction analogue à celle observée ci-dessus Les vitesses mesurées quand la réaction se produit après cette période d'induction sont peu reproductibles et souvent trop faibles.

L'étude de l'influence du solide a été effectuée dans des conditions où ce phénomène ne se produisait pas, c'est-à-dire jusqu'aux concentrations de 200 $g.l^{-1}$ avec les oxydes de cobalt et de manganèse. Dans le cas de l'oxyde de chrome, le phénomène apparaît dès la concentration de 12 $g.l^{-1}$; la réaction semble alors complètement inhibée car l'on n'observe en aucun cas de déclenchement spontané de l'oxydation pendant une durée de 7 heures au moins. Cependant à température inférieure, la concentration en solide à laquelle apparaît le phénomène est plus élevée ; l'étude a été effectuée à la température de 30° jusqu'à la concentration de 80 $g.l^{-1}$ d'oxyde de chrome.

Les résultats précédents reportés sur un diagramme logarithmique permettent de déterminer l'ordre de la réaction ; les points expérimentaux s'alignent en effet sur une droite sauf aux concentrations les plus élevées en solide pour lesquelles ils sont trop bas. L'ordre est compris entre 0,55 et 0,65 selon l'oxyde (tableau VI).

TABLEAU VI

Ordre de la réaction par rapport au solide

Oxyde	Ordre par rapport à l'oxyde	Limite supérieure de concentration $g.l^{-1}$	Température °C
MnO_2	0,60	140	60
CoO	0,65	140	60
Cr_2O_3	0,55	50	30

$[RH] = 9,86$ mol l^{-1}

Rappelons que, dans le cas de l'oxydation radicalaire classique, la réaction est d'ordre 0,5 par rapport à la concentration en initiateur.

♪) Energie d'activation

L'énergie d'activation globale de la réaction est déterminée dans un domaine de température variant de 30 à 70° ; les valeurs obtenues diffèrent un peu suivant l'oxyde utilisé (tableau VII).

TABLEAU VII

Valeurs de l'énergie d'activation

Oxyde	Concentration $g.l^{-1}$	E kcal/mol
CoO	100	12,5
MnO_2	4	11
Cr_2O_3	4	13,5

$[RH] = 9,86$ mol l^{-1}

L'énergie d'activation de l'oxydation radicalaire classique a pour valeur 24 kcal/mol lorsque l'initiateur utilisé est l'azobisisobutyronitrile.

Conclusion

L'étude cinétique de la réaction, effectuée dans la période initiale conduit à l'expression suivante de la vitesse d'oxydation :

$$-\frac{dO_2}{dt} = k\,[RH]^{\alpha}\,[\text{solide}]^{\beta} \qquad (3)$$

avec :

$\alpha = 1$ lorsque le diluant est le benzène

β variant de 0,55 à 0,65 suivant l'oxyde.

Cette expression est voisine de celle de la vitesse d'oxydation radicalaire du cyclohexène (équation 2). Par ailleurs, la réaction présente d'autres points communs avec la réaction radicalaire classique, tant en ce qui concerne la nature des produits obtenus que l'influence des inhibiteurs. Ceci tend à prouver que la réaction est une oxydation radicalaire dont l'étape d'initiation est provoquée par les oxydes.

Il reste à déterminer le mécanisme de cette étape d'initiation. Ceci conduit à étudier le phénomène de la période d'induction d'une part, l'influence des produits d'oxydation sur la période initiale d'autre part.

2) Etude de la période d'induction

Ainsi qu'il l'a déjà été signalé, l'oxydation peut ne pas se produire instantanément lorsque la concentration en solide devient grande ou que la concentration en cyclohexène devient faible. Ce phénomène est observé avec les trois oxydes, mais l'oxyde de chrome y est beaucoup plus sensible que les deux autres. Par ailleurs le phénomène présente une mauvaise reproductibilité.

Lorsque ce phénomène se produit, il est possible de le supprimer en ajoutant au mélange réactionnel de faibles quantités d'hydroperoxyde de cyclohexène. La réaction se produit alors immédiatement, que l'addition d'hydroperoxyde soit faite après un délai de plusieurs heures, ou que l'hydroperoxyde

soit introduit initialement. Il est possible d'obtenir le même effet avec d'autres corps à fonction peroxydique, tels que le peroxyde de benzoyle ou le peroxyde de tertiobutylique, ou avec un autre initiateur de radicaux libres tel que l'azobisisobutyronitrile. La concentration en hydroperoxyde nécessaire est très faible, mais elle doit dépasser une certaine valeur qui est une fonction croissante de la concentration en solide. Le tableau VIII donne les concentrations critiques en hydroperoxyde de cyclohexène correspondant à l'oxyde de chrome, à la température de 60°.

TABLEAU VIII

Concentration critique en hydroperoxyde de cyclohexène

Cr_2O_3 $g.l^{-1}$	$[RO_2H]$ critique mol l^{-1}
4	$1\ 10^{-4}$ *
12	$1\ 10^{-3}$
24	2 à 5 10^{-3}
40	$5\ 10^{-3}$
80	8 à 11 10^{-3}

$[RH]$ = 9,86 mol l^{-1} ; t = 60°C

Le phènomène critique diminue avec la température ; lorsque le cyclohexène n'est pas dopé en hydroperoxyde, le phénomène apparaît à la concentration de 12 $g.l^{-1}$ d'oxyde de chrome à la température de 60°, alors qu'il n'est pas encore observé à la concentration de 80 $g.l^{-1}$ d'oxyde de chrome, lorsque la température est de 30°.

* Le cyclohexène purifié contient de l'ordre de $1\ 10^{-4}$ mol l^{-1} d'hydroperoxyde

Les oxydes de cobalt et de manganèse se comportent comme l'oxyde de chrome, mais le phénomène critique est décalé vers les concentrations plus élevées en solide ; le cyclohexène non dopé en hydroperoxyde permet d'utiliser jusque 200 à 300 $g.l^{-1}$ d'oxyde de cobalt et jusque 200 à 220 $g.l^{-1}$ d'oxyde de manganèse.

Lorsque les conditions du phénomène critique sont réalisées, la période d'induction est parfois supérieure à celle obtenue en l'absence de solide. Dans ce dernier cas, on peut mesurer une absorption d'oxygène au cours de la même période et l'on observe corrélativement une augmentation de la teneur en hydroperoxyde (tableau IX).

TABLEAU IX

Evolution de la concentration en hydroperoxyde pendant la période d'induction

$[Oxyde]$ $g.l^{-1}$		$[RO_2H]_{initial}$ $mol.l^{-1}$	$[RO_2H]_{final}$ $mol.l^{-1}$	Temps minutes
CoO	400	$1\ 10^{-4}$	$1\ 10^{-4}$	230
	0	$1\ 10^{-4}$	$2{,}1\ 10^{-2}$	230
MnO_2	400	$1\ 10^{-4}$	$1\ 10^{-3}$	200
	0	$1\ 10^{-4}$	$1{,}5\ 10^{-2}$	200
Cr_2O_3	40	$9\ 10^{-4}$	$2\ 10^{-4}$	300
	0	$1\ 10^{-4}$	$3{,}1\ 10^{-2}$	300

$[RH] = 9{,}86\ mol.l^{-1}$; $t = 60°C$

Ces résultats montrent que, lorsque le solide est utilisé dans des conditions pour lesquelles il n'est plus capable d'amorcer l'oxydation, il peut alors empêcher l'oxydation thermique de se produire, c'est-à-dire qu'il semble se comporter comme un inhibiteur d'oxydation.

Ces solides pourraient donc être doués de la propriété de désactiver les radicaux libres. Nous avons vérifié la validité de cette hypothèse en utilisant le diphényl-2,2 picryl-1 hydrazile, radical stable et coloré dont les solutions se décolorent lorsqu'il a perdu son électron célibataire ; l'expérience consiste à agiter pendant 15 minutes l'oxyde avec une solution de DPPH dans le benzène sous atmosphère d'azote, à la température de 60°.

On peut observer, avec les trois oxydes, une décoloration de la solution lorsque la concentration initiale en DPPH est de 1.10^{-4} mol $.1^{-1}$. La décoloration est plus ou moins importante selon les conditions expérimentales. Elle est presque totale avec 40 g.1^{-1} d'oxyde de chrome et avec 300 g.1^{-1} d'oxyde de manganèse ; elle est plus faible avec 4 g.1^{-1} d'oxyde de chrome et 300 g.1^{-1} d'oxyde de cobalt. Elle est également plus faible si l'expérience est faite à la température de 25°.

La variation de la concentration de la solution en DPPH a été déterminée en mesurant l'absorption de la lumière par la solution à la longueur d'onde de 520 mμ. Dans cette expérience, on utilise l'oxyde de chrome aux concentrations de 40 g.1^{-1} et 4 g.1^{-1}, et le DPPH en concentration variable. La solution de DPPH perd environ 1.10^{-4} mol $.1^{-1}$ de DPPH lorsque l'oxyde est à la concentration de 4 g.1^{-1} et de 3 à 5.10^{-3} mol $.1^{-1}$ lorsqu'il est à la concentration de 40 g.1^{-1}.

Il ne semble pas que l'on puisse interpréter ces résultats par un phénomène d'adsorption physique du DPPH sur le solide, car l'on devrait observer une certaine coloration du solide, ce qui n'est pas le cas ; par ailleurs l'adsorption ne devrait pas diminuer quand la température diminue. L'adsorption du DPPH sur le solide serait donc une véritable chimisorption ; autrement dit, ces solides possèderaient un certain nombre de sites susceptibles de réagir avec le DPPH, c'est-à-dire de désactiver un radical libre.

La concentration en DPPH permettant de saturer le solide est du même ordre de grandeur que la concentration critique en hydroperoxyde. Le phénomène critique peut alors s'expliquer par l'existence de ces sites qui, en éliminant les radicaux libres, agissent comme des inhibiteurs d'oxydation jusqu'à ce qu'ils soient eux-mêmes neutralisés. On comprend que l'hydroperoxyde de cyclohexène,

ou tout autre initiateur de radicaux libres, supprime ce phénomène ; on comprend également l'existence d'une concentration critique en hydroperoxyde, fonction croissante de la quantité de solide. De même, le fait que l'on observe parfois le déclenchement spontané de l'oxydation après un certain délai, s'explique par la neutralisation du solide par les radicaux formés par voie thermique pendant ce délai.

Les faits expérimentaux observés ci-dessus sont à rapprocher de ceux obtenus dans le cas d'oxydations activées par un sel métallique dissous. Le phénomène de période d'induction a en effet été observé au cours de réactions diverses et les auteurs signalent la même influence de l'hydroperoxyde, des sels métalliques, ainsi que le même type de réaction entre ces derniers et le DPPH. Ils interprètent ces résultats en admettant que le métal est capable de désactiver les radicaux libres lorsqu'il est sous sa forme la moins oxydée, l'hydroperoxyde éliminant cet effet en oxydant le métal (12, 13, 14).

3) Influence des produits d'oxydation sur la cinétique initiale

Les produits étudiés sont les principaux produits décelés par l'analyse, c'est-à-dire l'hydroperoxyde de cyclohexène, le cyclohexènol et la cyclohexènone. On a également étudié l'influence de l'eau qui est susceptible d'être formée en cours d'oxydation.

Nous examinons séparément le cas de l'oxyde de chrome d'une part, des oxydes de cobalt et de manganèse d'autre part, l'étude ayant fait apparaître des différences entre les oxydes.

a) Oxyde de chrome

) Influence de l'hydroperoxyde

L'hydroperoxyde de cyclohexène est préparé à la température de 60° par oxydation thermique du cyclohexène conduite à un avancement de la réaction ne dépassant pas 10 % ; ces conditions sont choisies de manière à obtenir la meilleure sélectivité en hydroperoxyde compatible avec une vitesse d'oxydation convenable (15) ; l'hydroperoxyde est utilisé sans être isolé de la solution.

Pour étudier l'influence des produits secondaires susceptibles d'être contenus dans la solution d'hydroperoxyde, l'on a utilisé deux autres préparations d'hydroperoxyde: l'une à basse température et à avancement faible, l'autre à température et à avancement plus élevés. Ces solutions sont dénommées respectivement: solution "A" pour la préparation à 60°, solution "B" pour la préparation à basse température, et solution "C" pour la préparation à température élevée.

L'influence de l'hydroperoxyde sur la réaction est d'abord étudiée dans le cas d'une masse élevée de solide qui permet de suivre le phénomène à partir de la concentration critique en hydroperoxyde. Les essais ont été faits avec la solution "A" d'hydroperoxyde et une concentration en solide de 40 $g.l^{-1}$.

La concentration critique est de $5\ 10^{-3}$ mol l^{-1} d'hydroperoxyde ; aux teneurs inférieures, la réaction ne se produit pas dans un délai de 7 heures; il n'est pas possible d'observer de transition entre les expériences pour lesquelles la réaction est inhibée longtemps et celles à départ immédiat.

La figure 16 présente des courbes d'oxydation correspondant à différentes teneurs en hydroperoxyde. A 5.10^{-3} mol $.l^{-1}$ d'hydroperoxyde, l'oxydation débute lentement, puis la vitesse accélère rapidement, atteint une valeur qui se maintient stationnaire un certain temps et augmente ensuite lentement. De 5.10^{-3} à 3.10^{-2} mol $.l^{-1}$, la période initiale ralentie devient de plus en plus brève, la vitesse stationnaire restant identique lorsque la concentration en hydroperoxyde augmente. A partir de 3.10^{-2} mol $.l^{-1}$ d'hydroperoxyde, cette période initiale disparaît ; la vitesse initiale d'oxydation augmente avec la teneur en hydroperoxyde, elle diminue au cours de temps sans reprendre la valeur stationnaire précédente.

Les figures 17 et 18 donnent la variation de la vitesse en fonction de la concentration en hydroperoxyde, respectivement dans le domaine des faibles concentrations en hydroperoxyde, et pour l'ensemble des concentrations étudiées. La courbe de la figure 18 présente deux branches différentes séparées par un très court palier correspondant aux concentrations de 4 à 7.10^{-2} mol $.l^{-1}$ d'hydroperoxyde ; la vitesse de palier est voisine de la vitesse stationnaire observée aux concentrations inférieures en hydroperoxyde.

Avec une concentration de 4 $g.l^{-1}$ d'oxyde de chrome, l'évolution de l'oxydation en fonction de l'hydroperoxyde est identique à la précédente. De 1.10^{-4} à $1,5.10^{-2}$ mol $.l^{-1}$, l'oxydation ne diffère que par la période initiale ralentie ; au-delà de $1,5.10^{-2}$ mol $.l^{-1}$, l'hydroperoxyde accélère toute l'oxydation. La variation de la vitesse initiale d'oxydation en fonction de l'hydroperoxyde est donnée par la figure 19.

Les résultats précédents ont été obtenus avec la solution "A" d'hydroperoxyde ; la solution "B" ne modifie pas les vitesses d'oxydation ; la solution "C" augmente un peu moins les vitesses que ne le font les deux autres solutions

) Influence du cyclohexènol, de la cyclohexènone et de l'eau

Le cyclohexènol et la cyclohexènone sont préparés par oxydation du cyclohexène en hydroperoxyde suivie de la réduction de l'hydroperoxyde ; ils sont isolés par distillation fractionnée. Chacun d'eux contient une faible quantité de l'autre (6 % de cyclohexènone dans le cyclohexènol et 7 % de cyclohexènol dans la cyclohexènone).

Cyclohexènol

L'addition de cyclohexènol au cyclohexène a pour effet de ralentir l'oxydation (fig. 20). Ce ralentissement cesse à partir d'un certain avancement, fonction croissante de la quantité de cyclohexènol ; le tableau X donne les valeurs de cet avancement pour différentes concentrations en cyclohexènol.

TABLEAU X

Avancement auquel cesse le ralentissement de l'oxydation en présence de cyclohexènol

Cyclohexènol mol $.l^{-1}$	Avancement %
1.10^{-1}	0,2
3.10^{-1}	0,75
6.10^{-1}	2,2

$[RH]$ = 9,76 à 9,26 mol $.l^{-1}$; t = 60°C

Le fait que l'influence du cyclohexènol cesse à partir d'un certain avancement pourrait être dû à la présence de l'hydroperoxyde formé au cours de la réaction. Pour vérifier cette hypothèse, on a étudié l'oxydation du cyclohexène additionné de 6.10^{-1} mol $.1^{-1}$ de cyclohexènol, en présence de quantités croissantes d'hydroperoxyde. Les vitesses initiales sont comparées à même teneur en hydroperoxyde, avec et sans cyclohexènol.

TABLEAU XI

Influence de l'hydroperoxyde sur l'oxydation en présence de cyclohexènol

RO_2H mol $.1^{-1}$	Vitesse initiale sans cyclohexènol mol $.1^{-1}.s^{-1}$	Vitesse initiale avec 6.10^{-1} mol $.1^{-1}$ cyclohexènol mol $.1^{-1}.s^{-1}$
1.10^{-4}	41.10^{-6}	20.10^{-6}
$4,5.10^{-2}$	60.10^{-6}	63.10^{-6}
$2,5.10^{-1}$	177.10^{-6}	170.10^{-6}

$[RH]$ = 9,26 à 9,01 mol $.1^{-1}$; t = 60°C

Ces résultats confirment l'hypothèse précédente ; à la concentration de $4,5.10^{-2}$ mol $.1^{-1}$ en hydroperoxyde, le cyclohexènol n'a plus d'effet sur l'oxydation initiale.

Cyclohexènone-Eau

L'influence de ces deux produits a été étudiée dans le même domaine de concentrations molaires que pour le cyclohexènol.

La cyclohexènone et l'eau ont l'une et l'autre pour effet de ralentir l'oxydation du cyclohexène, en présence d'oxyde de chrome. Cet effet est plus faible que celui du cyclohexènol dans le cas de la cyclohexènone, il est du même ordre de grandeur dans le cas de l'eau.

b) Oxydes de cobalt et de manganèse

) Influence de l'hydroperoxyde de cyclohexène

Avec ces oxydes, l'on n'observe pas de période initiale pendant laquelle l'oxydation est ralentie, même à très faible concentration en hydroperoxyde ; la vitesse est toujours maximale dès le départ de l'oxydation.

Par ailleurs, la nature de la solution d'hydroperoxyde exerce une influence importante sur l'oxydation. Seule, la solution la plus pure (solution "B") donne lieu à une augmentation de vitesse en fonction de la teneur en hydroperoxyde ; cette augmentation est plus faible que dans le cas de l'oxyde de chrome et elle atteint rapidement une limite. Avec les deux autres solutions, la vitesse diminue lorsque la teneur en hydroperoxyde augmente, passe par un minimum puis augmente très lentement (fig. 21 et 22) ; les effets les plus importants sont obtenus avec la solution la moins pure (solution "C").

Ces résultats amènent à examiner l'influence des produits secondaires d'oxydation contenus dans les solutions d'hydroperoxyde. Ces produits sont par ailleurs, les mêmes que ceux formés en présence des oxydes métalliques

.) Influence du cyclohexènol, de la cyclohexènone et de l'eau

Comme dans le cas de l'oxyde de chrome, ces trois produits ont un effet de ralentissement sur l'oxydation, mais cet effet est plus important avec les oxydes de cobalt et de manganèse qu'avec l'oxyde de chrome.

L'étude a été faite de façon détaillée dans le cas du cyclohexénol, l'effet de l'eau étant du même ordre de grandeur que celui du cyclohexènol, et l'effet de la cyclohexènone étant un peu plus faible

La figure 23 représente la variation de la vitesse initiale d'oxydation en fonction de la concentration en cyclohexènol, en présence d'oxyde de manganèse. On constate qu'il suffit de faibles concentrations en alcool pour ralentir fortement l'oxydation. De plus, le ralentissement affecte toute l'oxydation et non plus seulement le début, comme avec l'oxyde de chrome.

L'oxyde de cobalt conduit aux mêmes résultats que l'oxyde de manganèse.

Nous avons examiné ce que devenait l'influence du cyclohexènol sur la réaction lorsque le milieu contient de l'hydroperoxyde. Les essais ont été effectués avec l'oxyde de cobalt, en utilisant la solution "B" d'hydroperoxyde et en présence de 1.10^{-1} mol $.1^{-1}$ de cyclohexènol.

La figure 24 représente l'évolution de la vitesse initiale d'oxydation en fonction de l'hydroperoxyde, en présence et en l'absence de cyclohexènol. Comme dans le cas de l'oxyde de chrome, l'hydroperoxyde compense l'effet de l'alcool, mais cette compensation est plus faible ; alors que $4,5.10^{-2}$ mol $.1^{-1}$ d'hydroperoxyde annulent l'effet de 6.10^{-1} mol $.1^{-1}$ de cyclohexènol dans le cas de l'oxyde de chrome, $1,5.10^{-1}$ mol $.1^{-1}$ d'hydroperoxyde ne suffisent pas à annuler l'effet de 1.10^{-1} mol $.1^{-1}$ de cyclohexènol dans le cas de l'oxyde de cobalt.

Conclusion

L'étude de l'influence des produits d'oxydation sur la réaction montre que l'hydroperoxyde a un effet d'accélération alors que les produits secondaires ont un effet de ralentissement. Il apparaît de plus que l'hydroperoxyde et les produits secondaires entrent en compétition quand ils sont présents simultanément dans le milieu. L'oxydation en présence d'oxyde de chrome est davantage influencée par l'hydroperoxyde que par les produits secondaires ; c'est l'inverse dans le cas où l'oxydation est effectuée en présence d'oxyde de cobalt ou de manganèse.

Ces résultats permettent de rendre compte d'un certain nombre de faits expérimentaux.

1) Influence de la pureté de la solution d'hydroperoxyde sur la relation $V = f(RO_2H)$.- Dans le cas de l'oxyde de chrome, nous avons vu que la vitesse d'oxydation augmente avec la concentration en hydroperoxyde, quelle que soit la pureté de la solution, ce dernier facteur n'ayant que peu d'influence sur la variation obtenue. Ceci est normal, puisqu'il suffit de peu d'hydroperoxyde pour compenser l'effet des autres produits d'oxydation et que les solutions utilisées contiennent davantage d'hydroperoxyde que de produits.

Dans le cas des oxydes de cobalt et de manganèse, la pureté de la solution d'hydroperoxyde influe beaucoup sur la variation de la vitesse d'oxydation en fonction de l'hydroperoxyde. Ceci correspond au fait que la réaction est très sensible à l'influence des produits secondaires d'oxydation. Cependant, la diminution importante de vitesse observée avec les solutions "A" ou "C" s'explique moins bien. Elle implique en effet que le ralentissement de la réaction par les produits secondaires l'emporte sur l'accélération par l'hydroperoxyde. Or d'après ce que l'on a observé avec le cyclohexènol (fig. 24), ceci nécessiterait que les solutions contiennent une quantité plus importante de cyclohexènol que d'hydroperoxyde, ce qui n'est certainement pas le cas. Il est possible que l'action conjuguée des différents produits cause un ralentissement important de la réaction lorsque ces produits sont présents simultanément dans le milieu ; il est possible également que ces effets soient dûs à une impureté de la solution autre que celles étudiées.

2) Evolution de la vitesse d'oxydation en fonction du temps et influence de l'oxyde sur cette évolution.- Dans le cas de l'oxyde de chrome, l'augmentation de la vitesse d'oxydation au cours du temps s'explique par l'influence prépondérante de l'hydroperoxyde sur celle des produits secondaires et par l'accumulation de l'hydroperoxyde dans le milieu. Il est normal que cet effet devienne plus faible quand la concentration en solide augmente, car la concentration en produits secondaires augmente alors par rapport à celle de l'hydroperoxyde, du fait de la décomposition de l'hydroperoxyde.

Dans le cas des oxydes de cobalt et de manganèse, la diminution rapide de la vitesse d'oxydation au cours du temps est à rapprocher de la diminution de vitesse obtenue avec les solutions d'hydroperoxyde lorsqu'elles contiennent suffisamment de produits secondaires. Bien que l'hydroperoxyde s'accumule dans le milieu, la vitesse n'augmente pas, du fait de la présence des autres produits d'oxydation.

3) Influence de la nature du solvant sur la réaction.- Les effets de ralentissement observés avec la cyclohexanone au cours de l'étude de la dilution sont les mêmes que ceux donnés par les produits secondaires d'oxydation. Ceci n'est pas étonnant, puisque ce sont des molécules de même nature ; le benzène par contre, est un solvant indifférent. La réaction semble donc être

ralentie, de façon assez générale, par des molécules oxygénées du type alcool ou cétone.

Il est à remarquer que ces effets sont caractéristiques de la réaction activée par les solides, car dans le cas ou l'oxydation est initiée par un azo-nitrile, on n'observe de ralentissement qu'en présence de cyclohexènol, et par ailleurs, cet effet reste très faible par rapport à celui observé en présence de solide, à même concentration en cyclohexènol. Ceci amène à interpréter ces effets par des phénomènes d'adsorption à la surface du solide ; la compétition d'influence entre l'hydroperoxyde et certains produits traduit alors une compétition d'adsorption entre différentes molécules. Cette hypothèse est justifiée, par ailleurs, par le fait que ces produits sont connus comme s'adsorbant facilement sur les solides (16).

En définitive, les résultats précédents mettent en évidence la grande sensibilité de la réaction à l'influence des différents produits d'oxydation Etant donné que ces produits sont susceptibles d'être présents en faible quantité dans le cyclohexène au cours de l'étude en cinétique initiale, il reste à examiner quelle peut en être l'incidence sur les résultats de la cinétique initiale.

Dans le cas des oxydes de cobalt et de manganèse, la vitesse d'oxydation est mesurée dès le début de la réaction, de sorte qu'elle n'est influencée que par les impuretés amenées par le cyclohexène, c'est-à-dire principalement par les cétones et alcools, l'hydroperoxyde étant en quantité négligeable*. Elle est donc inférieure à celle qui correspondrait à du cyclohexène à 100 % de pureté.

---

* Le cyclohexène purifié contient des traces d'hydroperoxyde et des quantités un peu plus importantes de cyclohexènol-cyclohexènone-cyclohexanone cyclohexanol (sa pureté a varié de 99 à 99,5 % au cours de l'étude).

Dans le cas de l'oxyde de chrome, la vitesse est mesurée à l'avancement de 0,5 %, au cours de la période reproductible qui suit le début ralenti de la réaction (fig. 8). Le milieu contient, outre les impuretés initiales du cyclohexène, de l'hydroperoxyde formé par la réaction et ses produits de décomposition partielle (ceux-ci étant peu importants car la sélectivité en hydroperoxyde est de 77 % avec $4 g.l^{-1}$ d'oxyde de chrome). Compte tenu des résultats obtenus avec les différents produits d'oxydation, on peut penser que la concentration en hydroperoxyde est alors suffisante pour éliminer en grande partie l'influence des autres produits. Ici encore, la vitesse est sans doute inférieure à celle donnée par du cyclohexène à 100 % de pureté.

III - INTERPRETATION DES RESULTATS

Avant d'aborder l'interprétation des résultats, nous rappelons d'abord les principales caractéristiques de l'oxydation du cyclohexène activée par les oxydes métalliques.

La réaction conduit à la formation d'hydroperoxyde de cyclohexène qui est partiellement décomposé par les oxydes ; cette décomposition se produit dès le début de l'oxydation. L'hydroperoxyde s'accumule dans le milieu au cours du temps sans atteindre de concentration stationnaire.

La réaction ne se produit que si le milieu contient de l'hydroperoxyde de cyclohexène (ou un initiateur quelconque de radicaux libres) en quantité suffisante par rapport à la quantité de solide présente.

La vitesse d'oxydation augmente avec la concentration en hydroperoxyde de cyclohexène ; elle diminue en présence des autres produits de l'oxydation. Quand ces produits sont présents dans le milieu en même temps que l'hydroperoxyde, ils entrent en compétition d'influence avec ce dernier.

La réaction est inhibée par l'α-naphtol.

En cinétique initiale, la réaction est d'ordre 0 par rapport à l'oxygène, d'ordre 1 par rapport au cyclohexène dilué par le benzène, d'ordre 0,55 à 0,65 par rapport à l'oxyde. Cette cinétique correspond à un milieu réactionnel composé de cyclohexène et de faibles quantités de ses produits d'oxydation, comme nous l'avons vu ci-dessus.

L'ensemble des résultats est en bon accord avec l'hypothèse que la réaction est radicalaire. Elle présente en effet une grande sensibilité, non seulement vis-à-vis des inhibiteurs de chaînes, mais également vis-à-vis des initiateurs. Les produits de réaction sont les mêmes que ceux de l'oxydation radicalaire et de plus, l'ordre par rapport au solide n'est pas égal à 1, comme il le serait si la réaction était catalytique. Il est donc logique d'interpréter l'effet d'activation du solide par une initiation des radicaux libres, les radicaux formés propageant les chaînes d'oxydation en phase liquide.

Il s'agit maintenant de préciser comment s'effectue cette initiation de radicaux, c'est-à-dire de déterminer quel est le co-réactif du solide dans cette réaction. On peut envisager, a priori, trois partenaires possibles pour le solide : l'oxygène, le cyclohexène et l'hydroperoxyde de cyclohexène (les molécules de type cétone ou alcool étant éliminées, du fait de leur action ralentissante). Il est, par ailleurs, très probable que le co-réactif s'adsorbe à la surface du solide pour initier la réaction.

L'expression obtenue pour la vitesse d'oxydation (équation 3) conduit, dans l'hypothèse où le schéma réactionnel demeure le même que celui de la réaction d'oxydation classique, à l'expression suivante pour la vitesse d'initiation:

$$V_i = k_i \left[\text{solide}\right] \qquad (4)$$

Le co-réactif n'apparaît pas d'une façon explicite dans cette expression, ce qui indique que la surface du solide doit être saturée par ce dernier, dans les conditions de l'étude cinétique.

Si ce co-réactif était l'oxygène, l'ordre de la réaction par rapport à l'oxygène ne devrait plus être nul en présence de l'un quelconque des produits ayant un effet de ralentissement sur la réaction. Des expériences effectuées avec du cyclohexène contenant de la cyclohexanone à volume égal montrent que l'ordre 0 est conservé, avec les trois oxydes, dans un domaine de pressions peu différent de celui observé avec le cyclohexène seul. Ceci amène à écarter l'éventualité que l'oxygène soit un partenaire du solide dans la réaction d'initiation.

Il reste à envisager le cas de l'hydroperoxyde de cyclohexène et du cyclohexène.

Nous avons vu que l'hydroperoxyde est indispensable au déclenchement de la réaction qu'il est décomposé par les solides, et enfin, qu'il augmente la vitesse d'oxydation. Il est donc sans aucun doute un co-réactif du solide. Si sa dissociation en radicaux libres se produit en phase adsorbée à la surface du solide:

$$RO_2H \xrightarrow{\text{solide}} \text{radicaux} \qquad (5)$$

la vitesse d'oxydation, nulle en l'absence d'hydroperoxyde, devrait augmenter avec la concentration en hydroperoxyde jusqu'à une concentration limite correspondant à la saturation du solide par l'hydroperoxyde. Ceci devrait se manifester, aussi bien en cours d'oxydation que par addition d'hydroperoxyde au cyclohexène au début de la réaction.

Parmi les trois oxydes utilisés, l'oxyde de chrome est celui qui donne les résultats les plus cohérents avec cette interprétation, tout au moins aux faibles concentrations en hydroperoxyde, puisque l'on observe effectivement un palier sur la courbe $V = f(RO_2H)$ (fig. 17). Mais ce palier est de courte durée, et l'augmentation consécutive de la vitesse d'oxydation montre que le phénomène est plus complexe que ne l'indique l'équation (5).

Les autres résultats s'interprètent aisément avec l'hypothèse précédente. L'influence des produits secondaires d'oxydation s'explique par la compétition d'adsorption entre ces derniers et l'hydroperoxyde à la surface du solide, l'hydroperoxyde ayant un coefficient d'adsorption supérieur à celui des autres produits d'oxydation. Quant au phénomène critique, il s'interprète de la façon suivante : Etant donné qu'une certaine quantité d'hydroperoxyde est nécessaire pour neutraliser les centres inhibiteurs du solide, si l'hydroperoxyde est en concentration initiale trop faible, il sera consommé par le solide avant d'avoir pu initier la réaction, et l'oxydation ne pourra plus se produire faute de co-réactif ; une addition supplémentaire d'hydroperoxyde permet alors de la déclencher.

En ce qui concerne les oxydes de cobalt et de manganèse, les résultats s'accordent plus difficilement avec l'hypothèse de l'initiation par l'hydroperoxyde. En effet, la vitesse d'oxydation n'augmente pas au début de la réaction, même lorsque la concentration initiale en hydroperoxyde est très faible. Par ailleurs, l'hydroperoxyde ajouté initialement n'augmente que peu la vitesse d'oxydation, quand il ne la diminue pas.

On est alors amené à examiner l'hypothèse que le co-réactif impliqué dans la réaction soit le cyclohexène adsorbé sur le solide. Les différents résultats s'interprètent assez bien avec cette hypothèse, la compétition d'adsorption ayant lieu cette fois entre les produits secondaires d'oxydation et le cyclohexène. Mais cette hypothèse ne rend pas compte de l'existence du phénomène critique . Comme nous l'avons vu, ce phénomène est supprimé par addition d'un initiateur de radicaux libres au milieu réactionnel. Dans le cas où le système solide/cyclohexène est lui-même initiateur, on comprend mal qu'il ne puisse plus remplir ce rôle dans les conditions où se produit le phénomène critique.

Les résultats expérimentaux dont nous disposons ne permettent pas de préciser davantage le mécanisme de la réaction d'initiation. L'hydroperoxyde est, sans aucun doute, décomposé par le solide en radicaux libres qui initient les chaînes d'oxydation. En ce qui concerne le cyclohexène, molécule beaucoup plus stable que l'hydroperoxyde les preuves sont insuffisantes pour définir son intervention dans la réaction d'initiation.

IV - GENERALISATION DES RESULTATS

Les solides utilisés étant des initiateurs de radicaux libres, leur activité devrait se manifester vis-à-vis d'autres réactions que l'oxydation du cyclohexène. Nous avons examiné si cela était vérifié, d'une part dans le cas de l'oxydation de différents hydrocarbures, et d'autre part dans le cas de la polymérisation du styrène.

A - Oxydation de divers hydrocarbures

Des essais ont été effectués avec deux séries d'hydrocarbures :

a) des hydrocarbures insaturés, qui sont oxydables dans le même domaine de température que le cyclohexène :

- le méthyl-2 butène-2 (17)
- l'octène-2
- l'heptène-3
- la tétraline.

Ces hydrocarbures contiennent tous de l'hydroperoxyde en concentration d'au-moins 5.10^{-4} mol .l.

La température d'expérience est de 25° pour le méthyl-2 butène-2 et de 60 et 70° pour les autres hydrocarbures.

b) des hydrocarbures saturés, qui ne s'oxydent qu'à température supérieure à 100° :

- l'hexadécane
- le squalane.

Ces hydrocarbures ne contiennent pas d'hydroperoxyde. Ils sont oxydés à la température de 105°.

Avec les hydrocarbures insaturés, les oxydes donnent un effet d'activation analogue à celui observé pour le cyclohexène. L'oxydation se produit sans délai et avec une vitesse initiale élevée, en présence d'oxyde de cobalt ou de manganèse ; le phénomène critique est observé, dans le cas de l'oxyde

de chrome. La réaction conduit à la formation d'hydroperoxyde, avec une sélectivité variable selon l'oxyde.

Les hydrocarbures saturés ne s'oxydent pas pendant une période de 1 heure au moins en présence des trois solides utilisés. L'addition d'hydroperoxyde* permet de provoquer l'oxydation, avec une vitesse élevée par rapport à l'oxydation thermique. Les résultats obtenus dans le cas du squalane sont donnés dans le tableau XII.

TABLEAU XII

Concentration critique en hydroperoxyde

Oxyde $g.l^{-1}$		$[RO_2H]$ critique $mol.l^{-1}$
MnO_2	8	2.10^{-4}
MnO_2	80	entre 4.10^{-3} et 9.10^{-3}
CoO	40	2.10^{-3}
Cr_2O_3	20	entre $2\ 10^{-2}$ et 4.10^{-2}

$[RH] = 1,92\ mol.l^{-1}$; $t = 105°C$

Ces résultats confirment ceux obtenus avec le cyclohexène. Les oxydes activent l'oxydation de différents hydrocarbures, mais la réaction ne se déclenche qu'en présence d'une quantité initiale suffisante d'hydroperoxyde.

---

* L'on utilise de l'hydroperoxyde de cyclohexène en solution dans le cyclohexène à la concentration de $5,7\ mol.l^{-1}$.

B - Polymérisation du styrène

L'étude de la polymérisation du styrène en présence d'oxydes métalliques est effectuée à la température de 70° (18).

Cette réaction présente certains points communs avec l'oxydation des hydrocarbures en présence d'oxydes métalliques.

Comme la réaction précédente, la polymérisation du styrène peut être soit retardée, soit accélérée par les oxydes métalliques. Ainsi, la polymérisation présente une période d'induction en présence d'oxyde de manganèse ou d'oxyde de cuivre, alors qu'elle se produit immédiatement en l'absence d'oxyde. Par contre, lorsque l'oxyde de chrome ou de nickel est introduit dans le milieu réactionnel, la vitesse de polymérisation peut atteindre quatre fois la vitesse de polymérisation thermique. Les oxydes précédents ne sont actifs que s'ils présentent un écart suffisant par rapport à la stoechiométrie. Ainsi, dans le cas de l'oxyde de chrome, les résultats suivants sont obtenus.

TABLEAU XIII

Influence de la teneur en Cr^{6+} de l'oxyde de chrome sur la vitesse de polymérisation du styrène

Masse g	Surface spécifique $m^2\ g^{-1}$	Cr^{6+} %	Styrène polymérisé % h^{-1}
0			0,15
0,5	80	3,3	0,55
0,5	47	10,5	1

$[RH] = 8,68$ mol $.l^{-1}$; t = 65°C

La polymérisation activée par l'oxyde de chrome présente une période d'induction lorsqu'un inhibiteur de radicaux libres est présent dans le milieu ; ceci montre que la réaction met en jeu des radicaux libres.

Il apparaît donc que l'oxyde de chrome doit activer la polymérisation du styrène en favorisant la création de radicaux libres. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons essayé de déterminer la cinétique de la polymérisation activée par l'oxyde de chrome. Ceci n'a pas abouti, car il s'est révélé que l'ordre de la réaction n'est pas simple, tant vis-à-vis du solide que vis-à-vis des solvants. Dans ce dernier cas, l'on observe une diminution importante de la vitesse de polymérisation en présence de certains solvants (benzène, toluène) ce qui peut indiquer une compétition d'adsorption à la surface du solide, comme dans le cas de l'oxydation.

Les résultats sur l'effet initiateur des oxydes métalliques n'ont donc pas été généralisés dans le cas de la polymérisation, cette réaction étant trop complexe pour permettre d'établir effectivement le rôle des oxydes. Néanmoins certaines caractéristiques de l'oxydation activée par les oxydes ont été retrouvées : rôle inhibiteur ou initiateur des oxydes, sensibilité de la réaction aux inhibiteurs de réaction radicalaire et effets de solvants.

C O N C L U S I O N

Ce travail a été entrepris dans le but d'étudier certains aspects de la réactivité des solides en ne faisant appel qu'à des méthodes chimiques. Il apparaît en effet que certains solides semi-conducteurs, étant porteurs de valences libres, devraient influencer le cours d'une réaction mettant en jeu des radicaux libres. L'étude des propriétés spécifiques de ces solides pourrait donc être abordée à partir de celle de leur influence sur une réaction radicalaire en chaînes connue. Le travail a porté sur la recherche, puis l'étude, d'une telle réaction.

On a pu mettre en évidence que l'oxydation du cyclohexène par l'oxygène en phase liquide est influencée par la présence d'oxydes métalliques tels que les oxydes de chrome, de cobalt et de manganèse. L'étude des caractéristiques chimiques et cinétiques de la réaction montre que les oxydes ont effectivement pour rôle d'initier des radicaux libres qui propagent les chaînes en phase liquide. L'influence des solvants sur la réaction conduit à la conclusion que l'initiation des radicaux libres se produit en phase adsorbée. L'interprétation des résultats cinétiques à partir des phénomènes de compétition d'adsorption entre différentes molécules montre que l'hydroperoxyde de cyclohexène doit être considéré comme l'initiateur de la réaction ; ce résultat est, par ailleurs, confirmé par l'étude de la décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexène au contact de ces solides. Les renseignements obtenus au cours de l'étude ne permettent pas de conclure, en ce qui concerne la possibilité d'une telle initiation à partir du cyclohexène

Il est apparu que l'oxydation du cyclohexène peut, dans certaines conditions, être également inhibée par ces oxydes métalliques. Le rôle inhibiteur de ce type d'oxydes s'est trouvé confirmé ultérieurement par des travaux effectués à l'Institut Français du Pétrole, dans lesquels il a été montré que l'oxydation des alcools secondaires suivait la cinétique des réactions inhibées, en présence de tels solides (19).

Les caractéristiques de l'activité des oxydes métalliques vis-à-vis de l'oxydation du cyclohexène ont pu être effectivement généralisées à l'oxydation d'autres hydrocarbures, mais non à une autre réaction radicalaire, comme la polymérisation du styrène, pour laquelle on observe cependant des effets analogues en ce qui concerne l'inhibition et l'influence des solvants.

En définitive, cette étude, sans répondre totalement à ses hypothèses de départ, a permis de mettre en évidence la possibilité pour certains solides, qui sont du reste des catalyseurs classiques de catalyse hétérogène, de catalyser une réaction particulière ; celle de la décomposition d'une molécule en radicaux libres, qui permet d'initier une réaction en chaînes. Cette réaction semble obéir aux mêmes lois que les réactions de catalyse classique, en particulier, en ce qui concerne les phénomènes d'adsorption compétitive. De plus, l'étude a mis en évidence que ces mêmes solides étaient également susceptibles de désactiver des radicaux libres.

PARTIE EXPERIMENTALE

I - APPAREILLAGE

1 - Oxydation

L'oxydation est conduite dans un réacteur cylindrique en verre Pyrex d'une capacité de 150 cm^3, à double paroi, chauffé par circulation d'eau, et placé sur une machine à secousses de vitesse réglable. Le réacteur est en communication avec un manomètre et avec une burette graduée (volume 170 ou 60 cm^3 suivant la valeur de la vitesse d'oxydation) ; la burette est également chauffée par circulation d'eau. La température de l'ensemble de l'appareillage est maintenue constante à 0,1°C près grâce à un thermostat.

Le volume d'hydrocarbure utilisé est de 50 ml. L'oxydation est effectuée sous atmosphère d'oxygène, à pression constante. L'absorption d'oxygène est suivie par introduction dans la burette d'un volume de phtalate de butyle identique au volume d'oxygène consommé.

2 - Polymérisation

La polymérisation est effectuée dans une ampoule scellée sous vide, de capacité 110 cm^3. L'ampoule est placée dans une enveloppe maintenue à température constante à 0,1°C près par une circulation d'eau thermorégularisée. L'ensemble est disposé sur une machine à secousses de vitesse réglable.

Le volume de styrène utilisé est de 30 ml. La quantité de polystyrène formée au cours d'une expérience est déterminée par pesée du polymère obtenu après précipitation par l'alcool méthylique et séchage à 50°C.

II - MATIERES PREMIERES

1 - Oxydation

a) Cyclohexène

Le cyclohexène est agité avec une solution de sulfate ferreux, puis avec une solution de potasse, laissé 24 heures sur pastilles de potasse, lavé à l'eau distillée et séché sur sulfate de sodium.

La distillation est réalisée sur sodium et sous atmosphère d'azote.

Le cyclohexène est conservé sous atmosphère d'azote à la température de la neige carbonique.

- Analyse par chromatographie en phase gazeuse :

  Colonnes :

  1) support : brique ; phase stationnaire UCON LB 550 X ; température : 60°C ;
  2) support : brique ; phase stationnaire CARBOWAX 4000 ; température : 180°C.

- Pureté :

  99 à 99,5 %.

  Les impuretés identifiées sont : cyclohexènol - cyclohexènone - cyclohexanol - cyclohexanone - époxycyclohexane.

b) Méthyl-2 butène-2, octène-2, heptène-3, tétraline

Même traitement que le cyclohexène.

c) Hexadécane - squalane

Produits commerciaux de pureté $\geq$ 98 %.

d) Hydroperoxyde de cyclohexène-2 yle-1

Préparation (15).

Les conditions de préparation des solutions "A", "B" et "C" sont les suivantes :

	Température d'oxydation du cyclohexène °C	Avancement de la réaction %
Solution "A"	60	8
Solution "B"	25	2
Solution "C"	70	21

e) Cyclohexène -2 ol-1

Préparation (20).

Analyse par chromatographie en phase gazeuse

- Colonne : support : brique; phase stationnaire CARBOWAX 4000 ; température : 180°C
- Composition : cyclohexénol 91 %, cyclohexènone 6,3 %, cyclohexanone 0,5 %, cyclohexanol 1 %.

f) Cyclohexène-2 one-1

La cyclohexènone est obtenue par action d'une solution aqueuse de sulfate ferreux sur une solution d'hydroperoxyde de cyclohexène dans le cyclohexène. Après extraction à l'éther, la cyclohexènone est séparée par distillation sous vide.

Analyse par chromatographie en phase gazeuse :

- Colonne : support : brique; phase stationnaire CARBOWAX 4000 ; température 180°C
- Composition : cyclohexènone 91 %, cyclohexènol 7,1 %, cyclohexanone 1 %, cyclohexanol 0,9 %.

g) Benzène

Produit commercial de pureté > 99,5 %.

h) Cyclohexanone

Purification par distillation fractionnée.

i) Oxydes métalliques

Cr_2O_3 est préparé par décomposition thermique du bichromate d'ammonium (21).

CoO et MnO_2 sont des oxydes commerciaux.

Surface spécifique :

Cr_2O_3	44 $m^2 g^{-1}$
MnO_2	7 $m^2 g^{-1}$
CoO	0,8 $m^2 g^{-1}$

2 - Polymérisation

a) Styrène

Purification (22).

b) Oxyde de chrome

Préparation (21).

Dosage de Cr^{6+} par iodométrie (23).

III - ANALYSE DES PRODUITS D'OXYDATION DU CYCLOHEXENE ET DES PRODUITS DE DECOMPOSITION DE L'HYDROPEROXYDE DE CYCLOHEXENE

1 - Hydroperoxyde de cyclohexène-2 yle-1

Iodométrie (24).

2 - Cyclohexène-2 ol-1

a) Acétylation pyridinée (25).

b) Chromatographie en phase gazeuse (cf. p. 43).

c) Spectrographie IR : bande d'absorption à 3620 cm^{-1}.

3 - Cyclohexène-2 one-1

a) Oximation (26).

b) Chromatographie en phase gazeuse (cf. p. 43).

c) Spectrographie IR : bande d'adsorption à 1692 cm^{-1}.

BIBLIOGRAPHIE

1 - LEWIS B., VON ELBE G.
Combustion, flames and explosion of gases
Academic Press, New York, 1951.

2 - VOEVODSKY V.V.
Trans. Faraday Soc., 1959, 55, 65.

3 - TRIFONOV A.
Z. phys. chem., 1929, B3, 195.

4 - KOVALSKY A.A., BOGOYAVLENSKAYA M.A.
Zhur. Fiz. Khim, 1946, 20, 1325.

ROTTNER G.
Ann. Chimie, 1957, 2, 730.

5 - SEMENOV N.N.
Some problems of chemical kinetics and reactivity
Pergamon Press, Londres, 1958, 1.

6 - BUSSIERE P., DEVORE P., DOMANSKI B., PRETTRE M.
Actes 2e Congrès International de catalyse.
Technip, Paris, 1961, 2.

7 - GALLARD-HASID J., JAMES J., IMELIK B.
Actes 2e Congrès International de catalyse
Technip, Paris, 1961, 1.

8 - MEGUERIAN G.H.
J. Phys. Chem., 1963, 67, 1020.

9 - VAN TIGGELEN A., SAJUS L., BALACEANU J.C.
Rev. Inst. Fr. Pétrole, 1962, 17, 1533.

10 - MEYER C., CLEMENT G., BALACEANU J.C.
Proceedings of the 3d International Congress on catalysis
North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1964, 1.

11 - BOLLAND J.L.
Quart. Rev., 1949, 3, 1.

12 - DENISOV E.T., EMANUEL N.M.
Rus. Chem. Rev., 1960, 20, 645.

13 - CHALK A.J., SMITH J.F.
Trans. Faraday Soc., 1957, 53, 1214, 1235.

14 - BAWN C.E.H.
Disc. Faraday Soc., 1953, 14, 181.

15 - CLEMENT G., BALACEANU J.C.
5e Congrès Mondial du Pétrole
New York, 1959, 141.

16 - JUNGERS J.C., COUSSEMANT F.
J. Chim. Phys., 1950, 47, 139.

17 - BURGER J., MEYER C., CLEMENT G., BALACEANU J.C.
C.R. Acad. Sci., 1961, 251, 2235.

18 - MEYER C., CLEMENT G., BALACEANU J.C.
Bull. Soc. Chim., 1963, 2591.

19 - BOURDONCLE B., MEYER C., BALACEANU J.C.
Bull. Soc. Chim., 1965, 2780

20 - SEREE de ROCH I., CLEMENT G., BALACEANU J.C.
Bull. Soc. Chim., 1959, 1656.

21 - EMMETT P.H.
Catalysis
Reinhold Publishing Corporation, New York, 1954, 1.

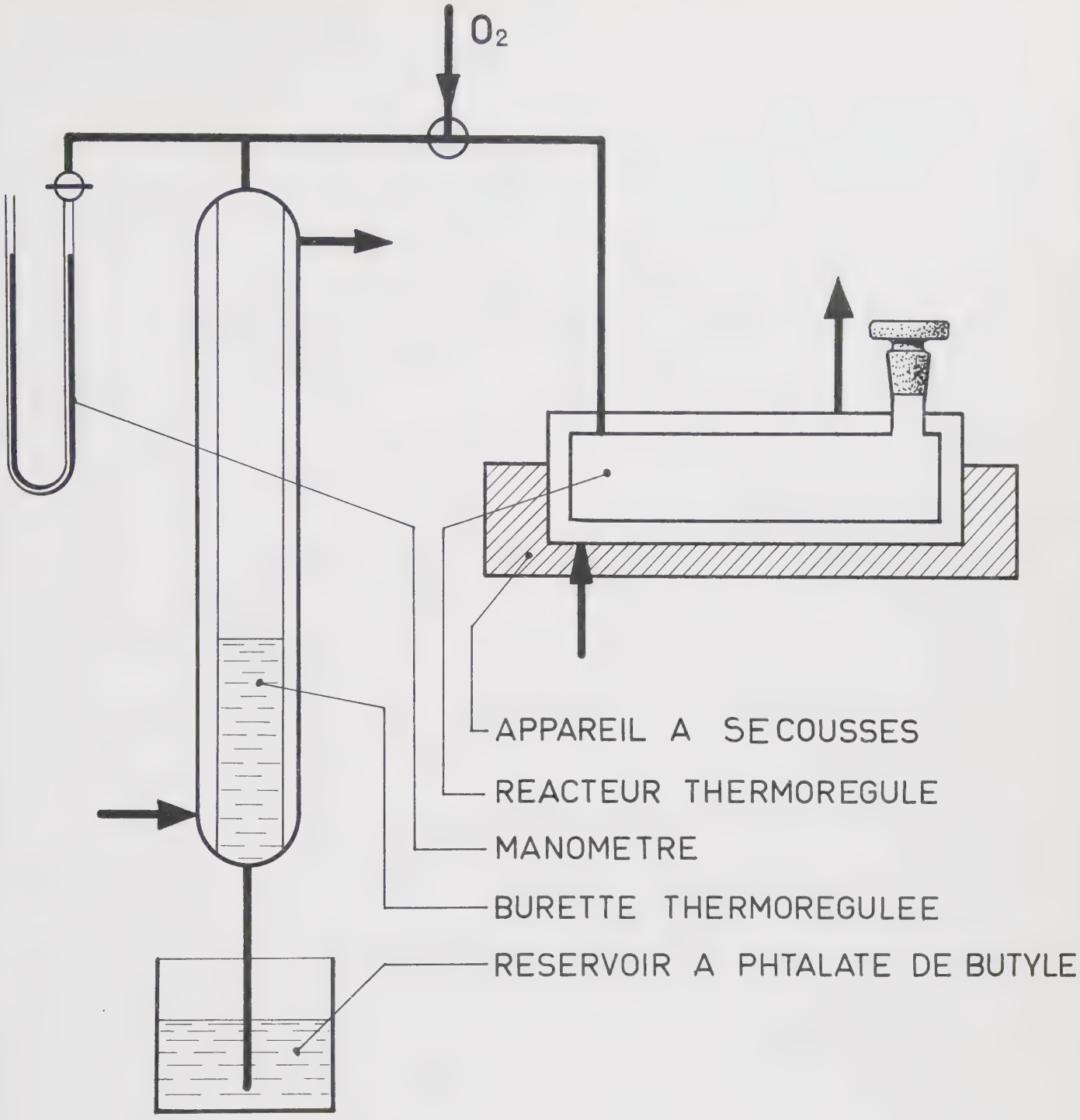
22 - VAUGHAN
J. Appl Chem., 1952, 2, 422.

23 - MIHAIL R., CORLATEANU P., IONESCO A.G.
J. Chim. Phys., 1959, 568.

24 - MITCHELL J., KOLTHOFF I.M., PROSKAUER E.S., WEISSBERGER A.
Organic analysis
Interscience Publishers, Inc., New York, 1960, IV.

25 - MITCHELL J., KOLTHOFF I.M., PROSKAUER E.S., WEISSBERGER A.
Organic analysis
Interscience Publishers, Inc., New York, 1954, I.

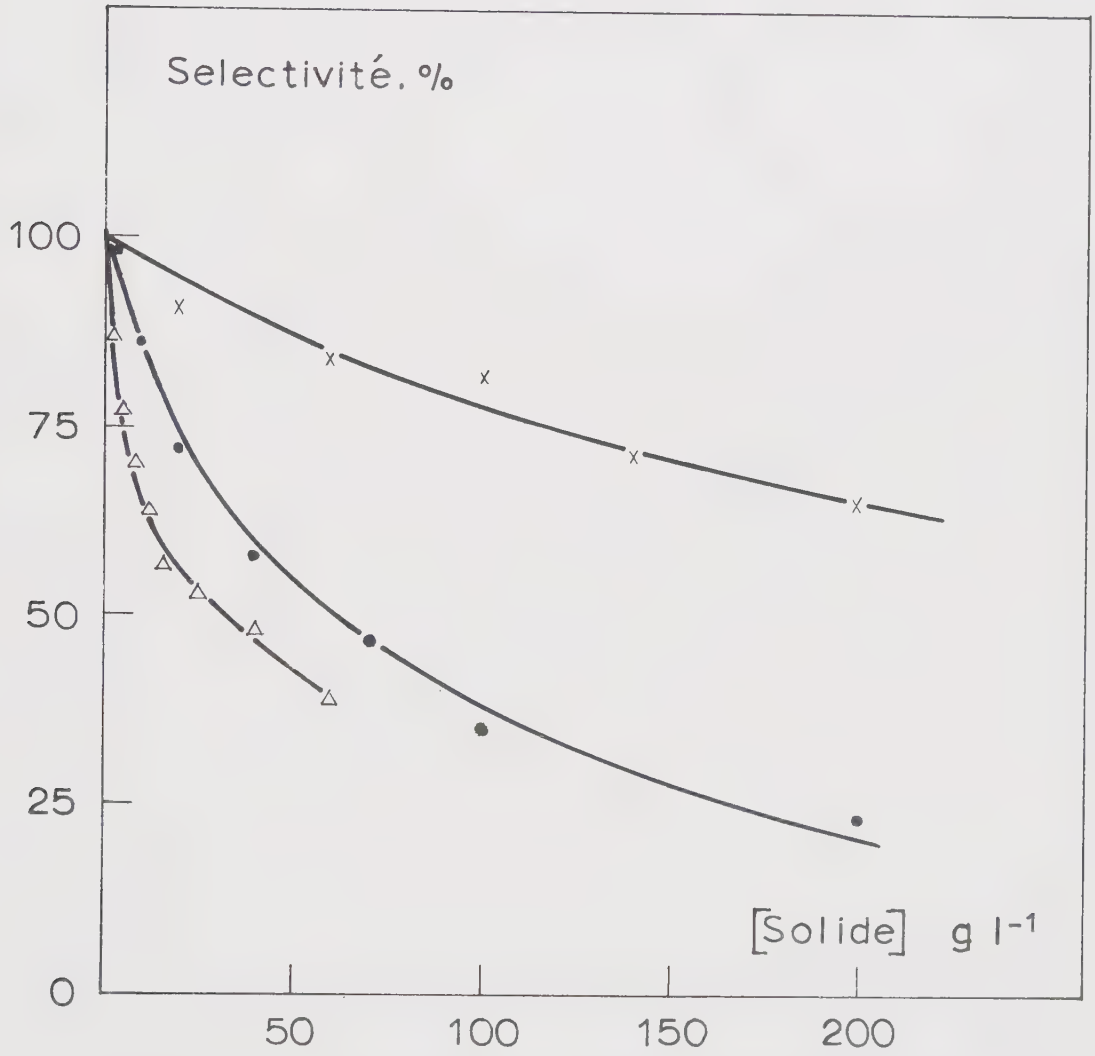
26 - PERRET J.J. - Helv. Chim. Acta, 1951, 34, 1532.



SCHEMA DE L'APPAREILLAGE

Fig.1

SELECTIVITE EN HYDROPEROXYDE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN SOLIDE



t = 60° C ; [RH] = 9,86 mol. l^{-1} ; avancement 1,1 %

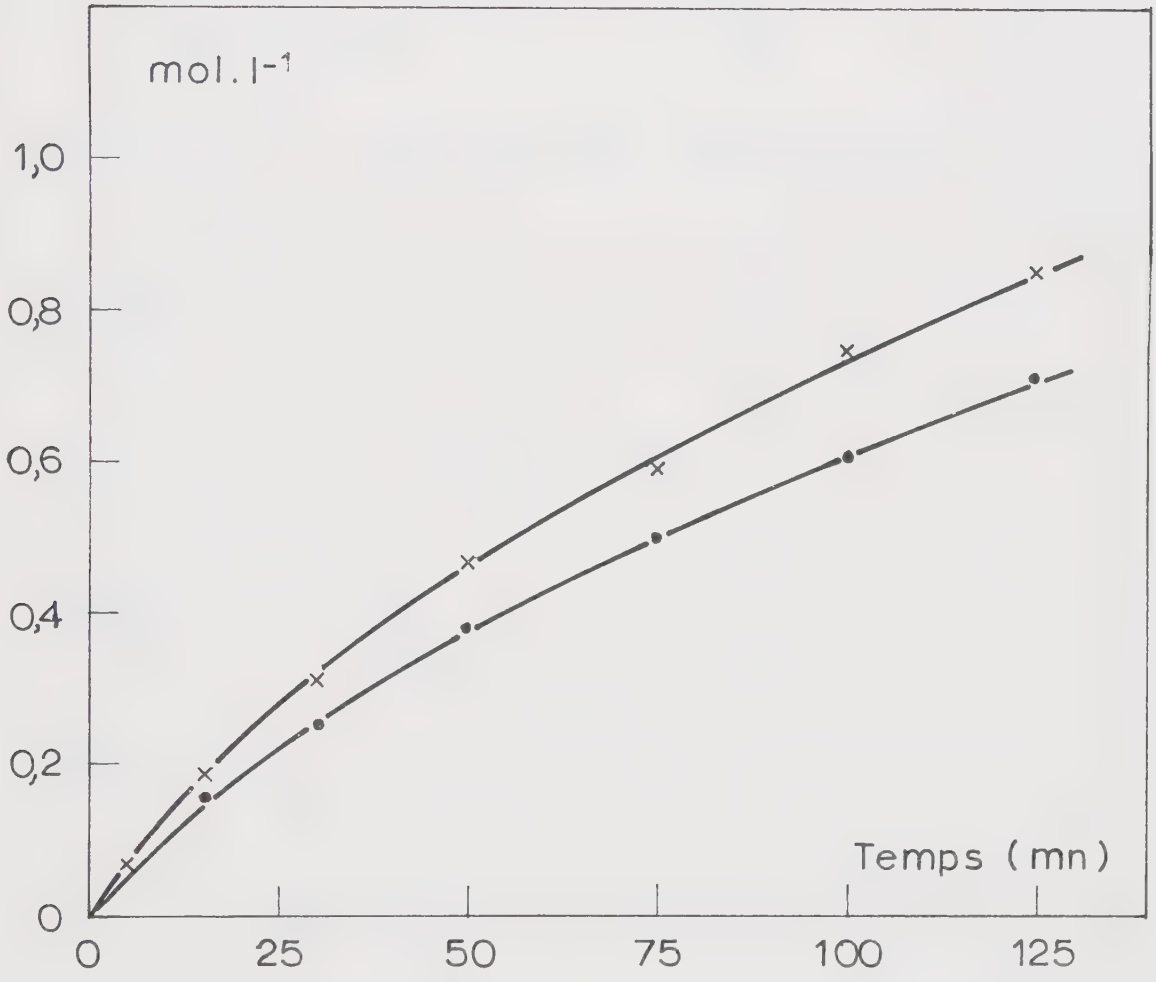
x [CoO]

• [MnO_2]

△ [Cr_2O_3]

Fig. 2

EVOLUTION DE L'OXYDATION AU COURS DU TEMPS



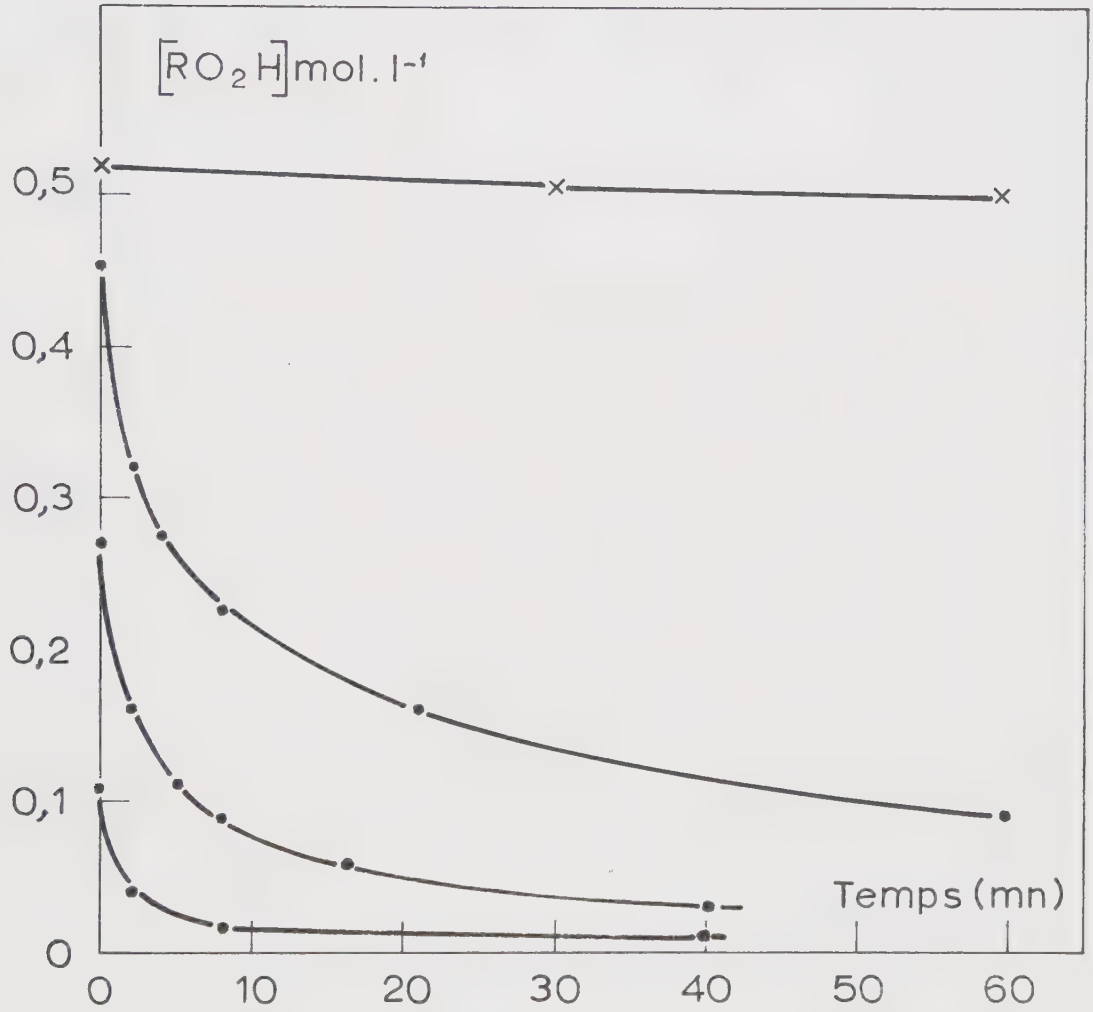
t = 60°C ; [RH] = 9,86 mol. 1^{-1} [CoO] = 100 g 1^{-1}

x oxygène absorbé

• hydroperoxyde dosé.

Fig.3

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE EN HYDROPEROXYDE SUR LA DECOMPOSITION SOUS AZOTE



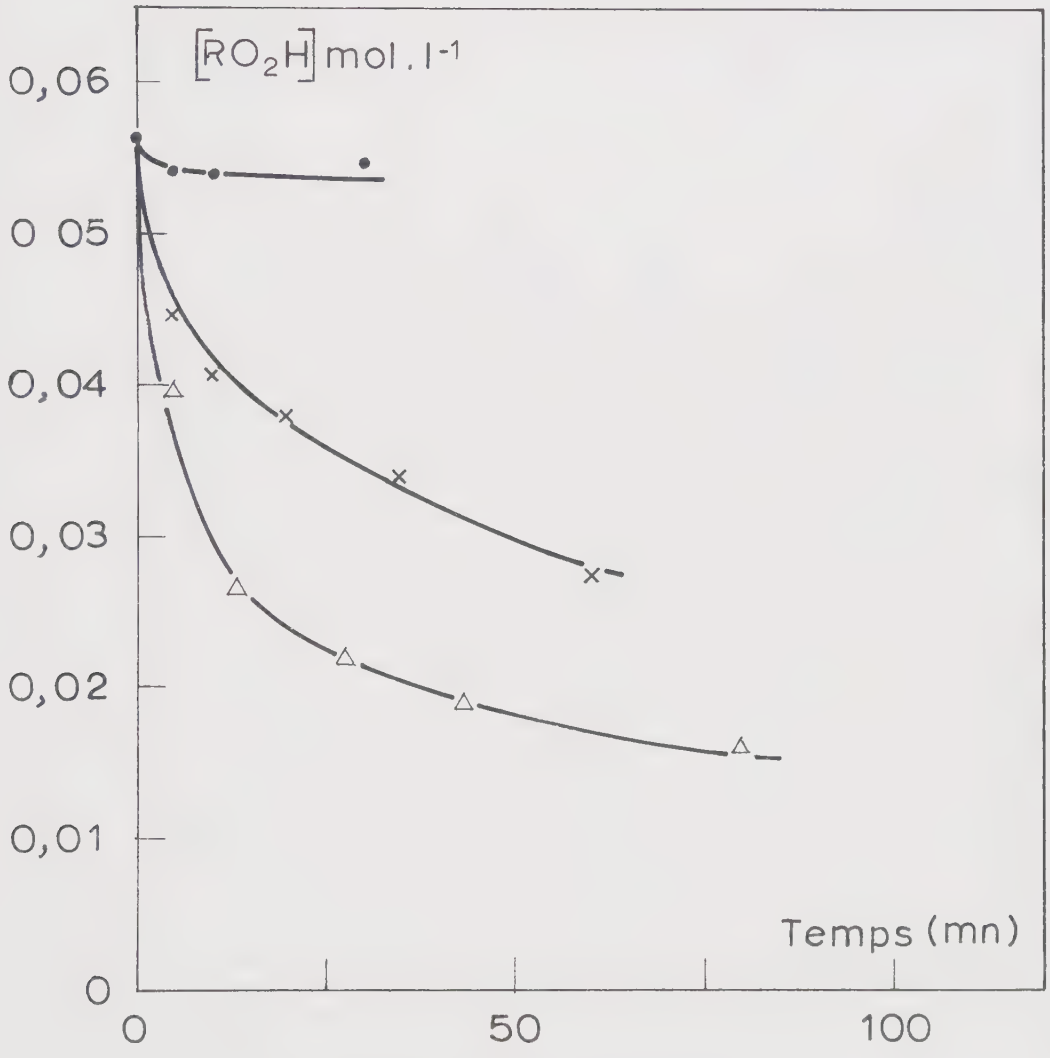
Hydroperoxyde en solution dans le cyclohexène ; t = 60° C

x sans oxyde

• $[Cr_2O_3]$ = 60 g l^{-1}

Fig. 4

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN MnO_2 SUR LA DECOMPOSITION DE L'HYDROPEROXYDE SOUS AZOTE

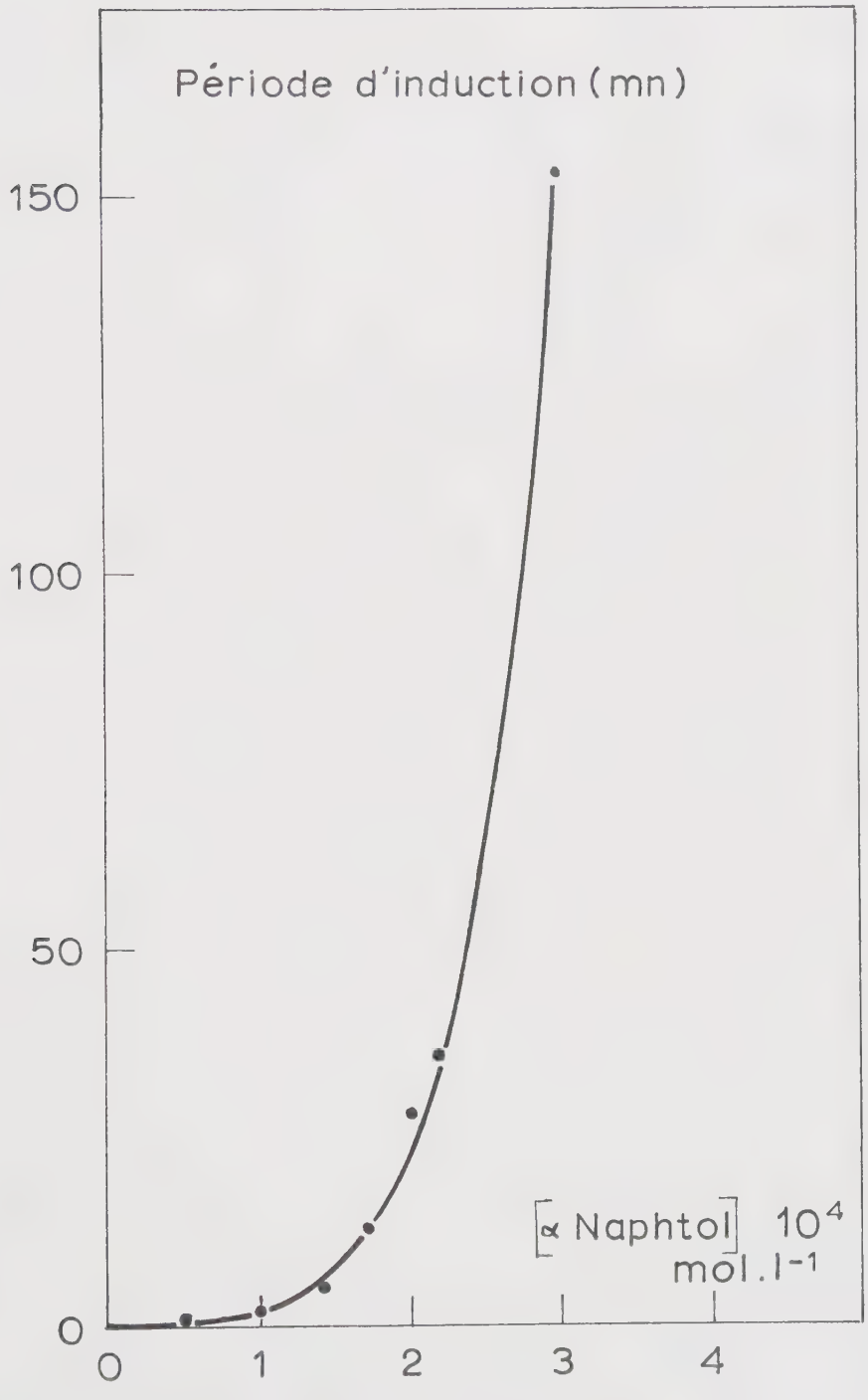


t = 60° C ; $[RO_2H]_o$ = 0,056 mol.l^{-1}

- ● : $[MnO_2]$ = 4 g l^{-1}
- × : $[MnO_2]$ = 10 g l^{-1}
- △ : $[MnO_2]$ = 30 g l^{-1}

Fig. 5

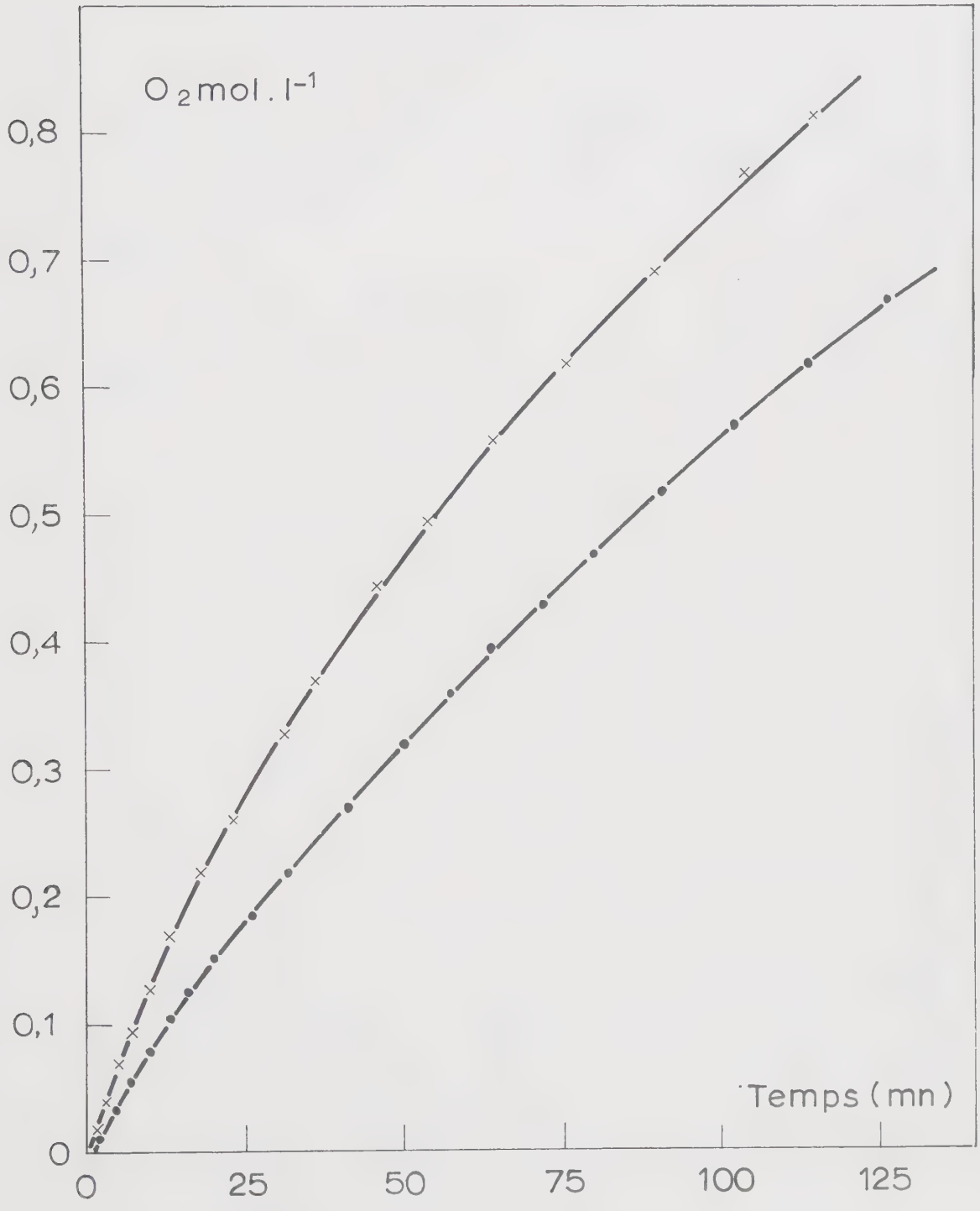
INHIBITION DE L'OXYDATION PAR L'α NAPHTOL EN PRESENCE DE CoO



t = 60° C : [RH] = 9,86 mol.l^{-1} ; [CoO] = 100 g l^{-1}

Fig.6

COURBES D'ABSORPTION D'OXYGENE EN PRESENCE DE CoO ET DE MnO_2



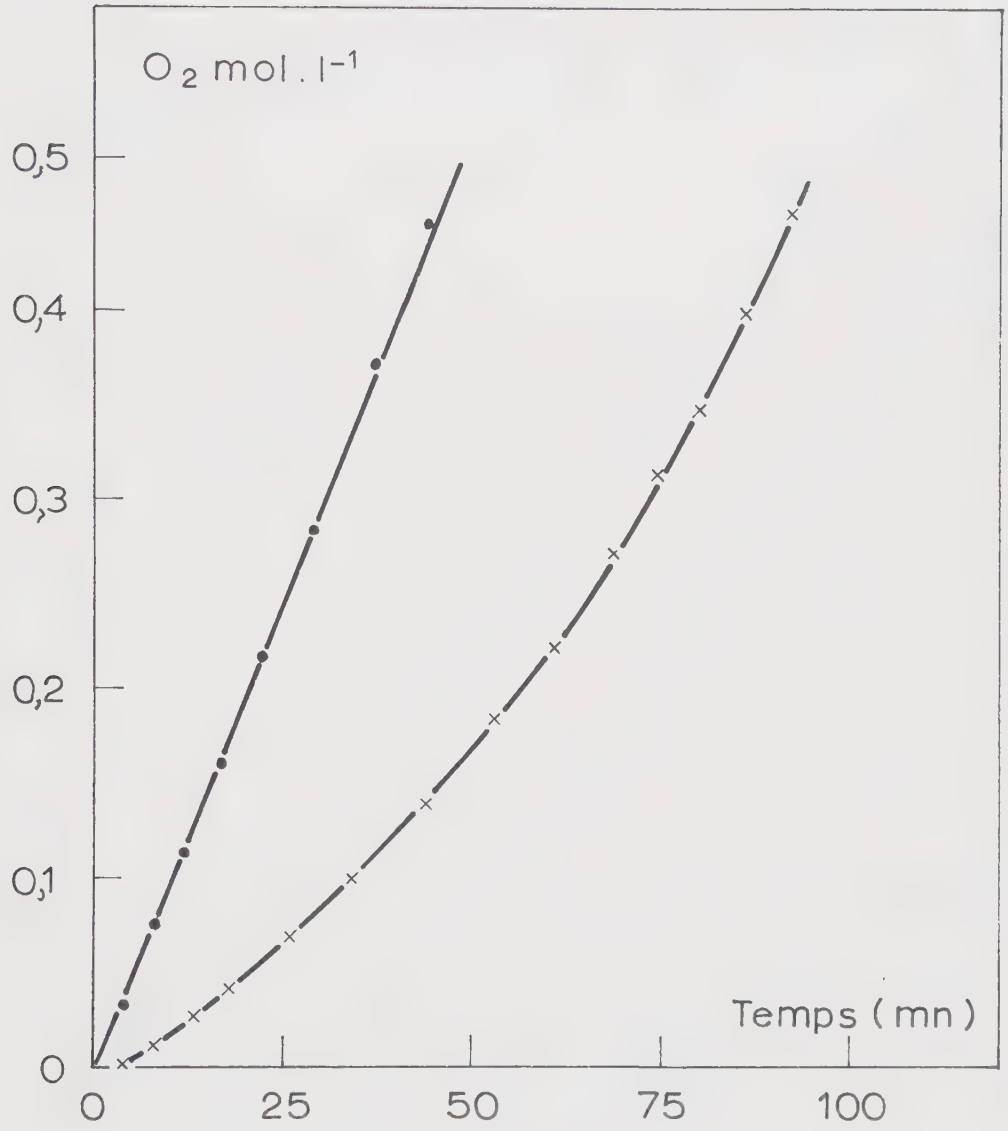
t = 60° C ; $[RH]$ = 9,86 mol. l^{-1}

x $[CoO]$ = 100 g l^{-1}

• $[MnO_2]$ = 4 g l^{-1}

Fig.7

COURBES D'ABSOPTION D'OXYGENE EN PRESENCE DE Cr_2O_3



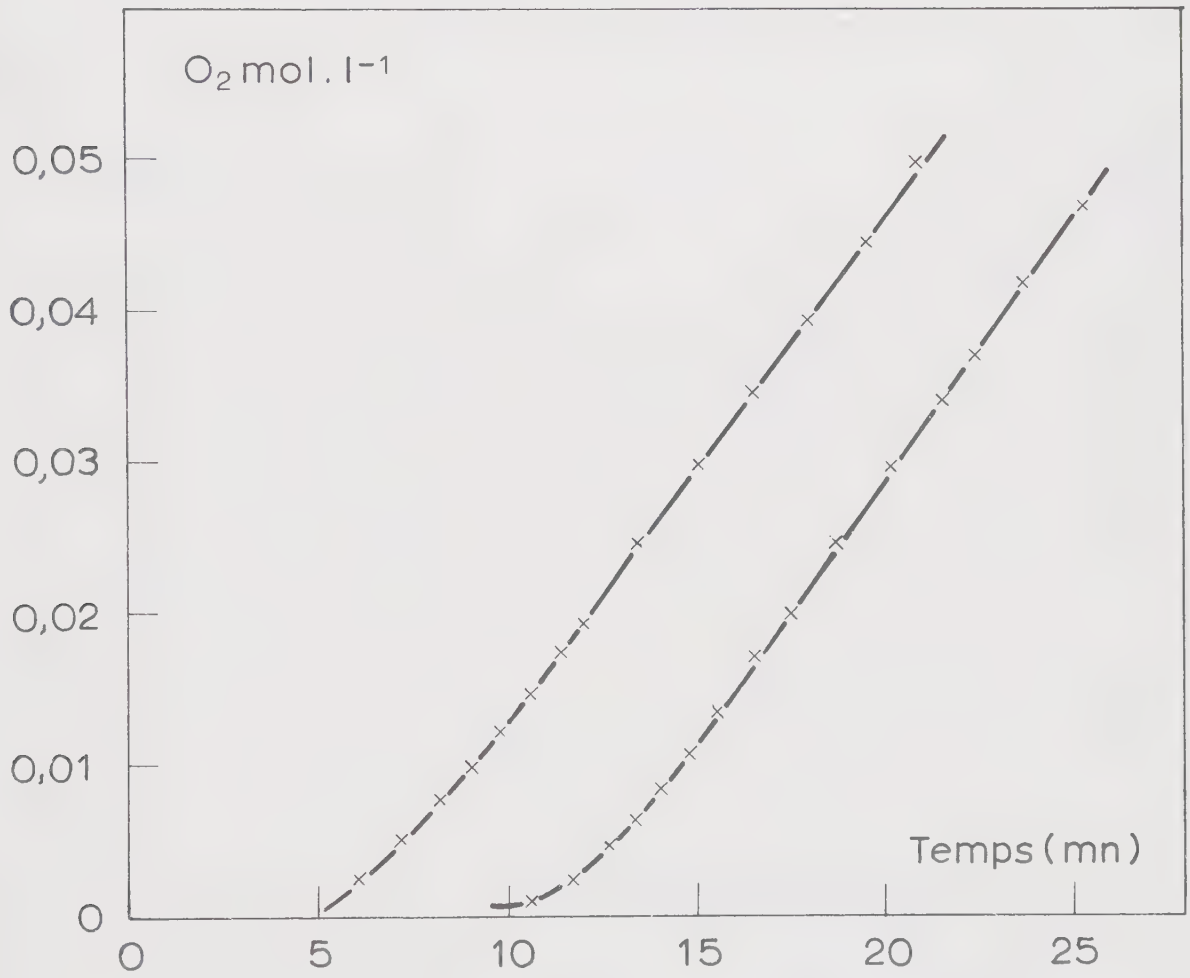
t = 60° C ; $[RH]$ = 9,86 mol.l^{-1}

x $[Cr_2O_3]$ = 4 g.l^{-1}

• $[Cr_2O_3]$ = 40 g.l^{-1}

Fig. 8

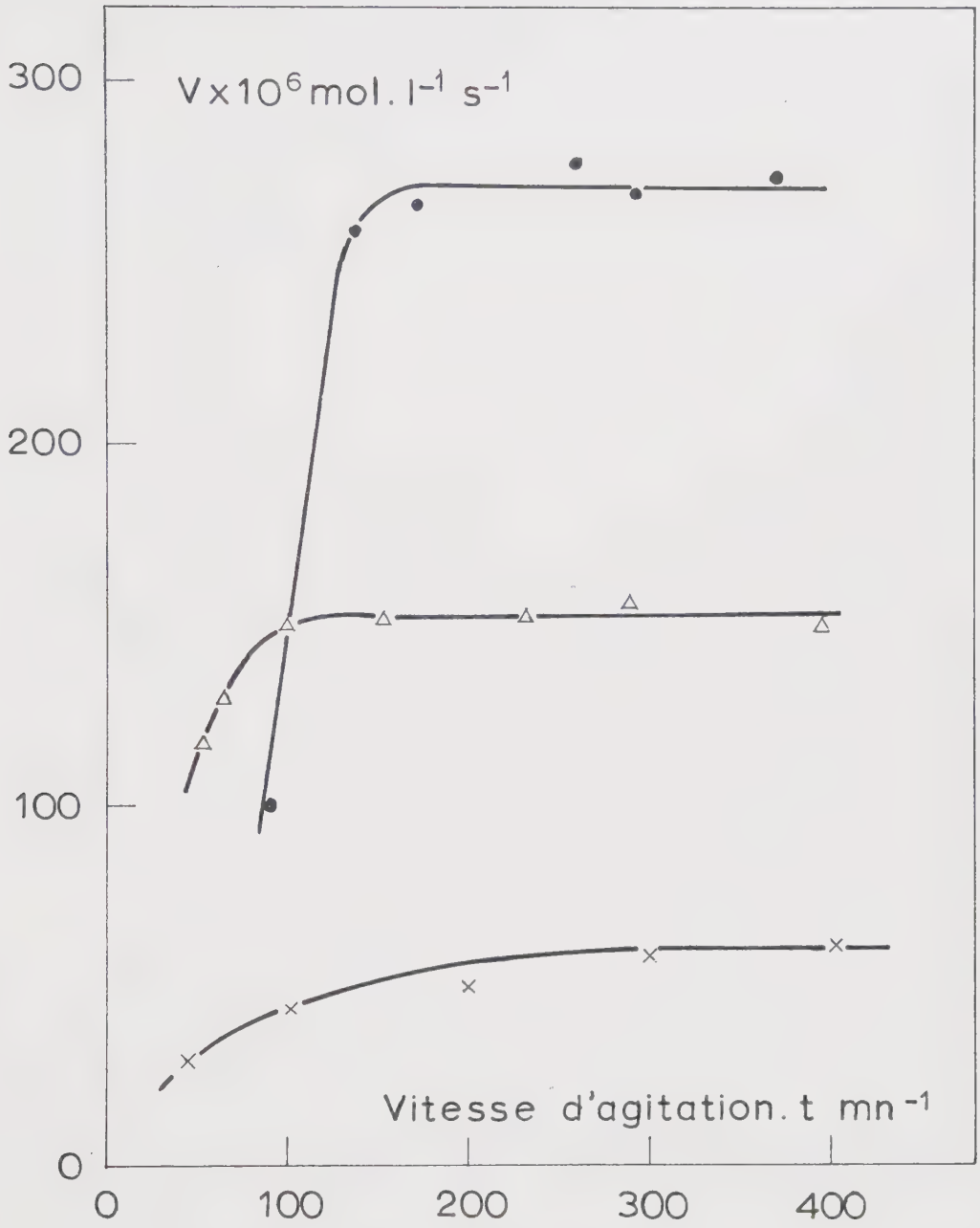
PERIODE INITIALE DE L'OXYDATION EN PRESENCE DE Cr_2O_3



t = 60° C ; $[RH]$ = 9,86 mole l^{-1} ; $[Cr_2O_3]$ = 4 g l^{-1}

Fig. 9

INFLUENCE DE L'AGITATION SUR LA VITESSE D'OXYDATION



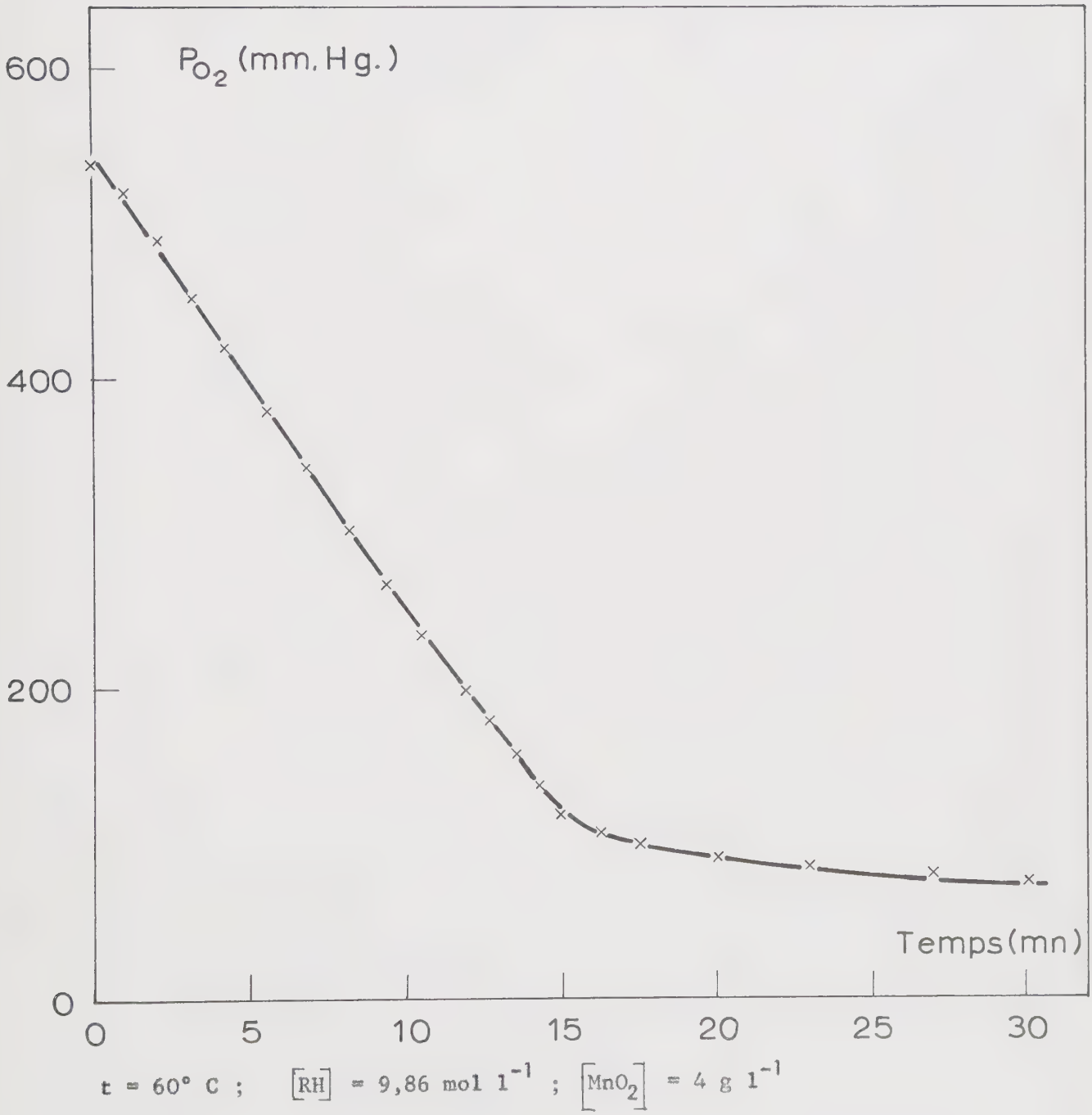
t = 60° C ; $[RH]$ = 9,86 mol.l^{-1}

- $[CoO]$ = 100 g l^{-1}
- △ $[MnO_2]$ = 4 g l^{-1}
- x $[Cr_2O_3]$ = 4 g l^{-1}

Fig.10

VARIATION DE LA PRESSION D'OXYGENE AU COURS DU TEMPS

EN PRESENCE DE MnO_2

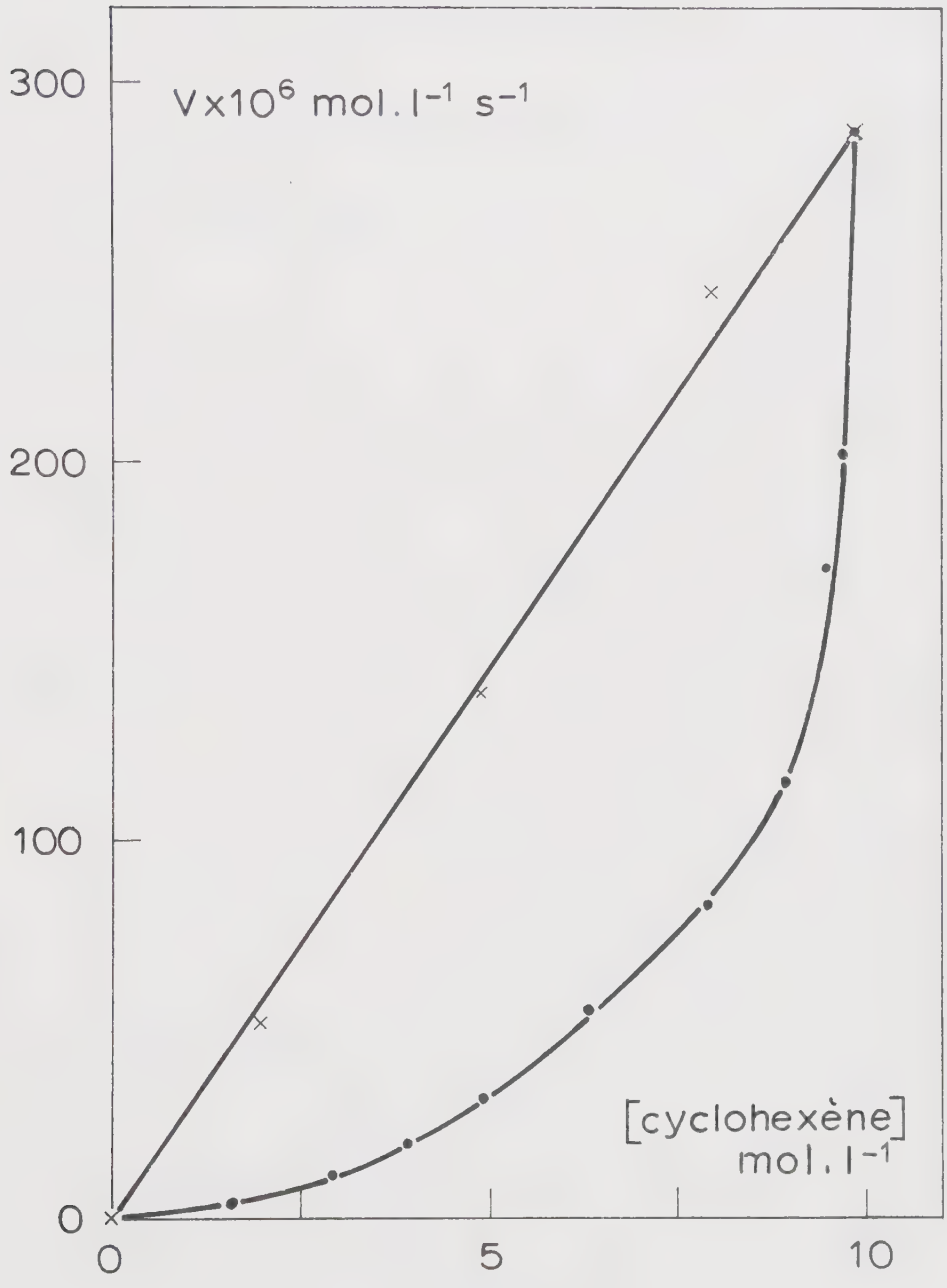


t = 60° C ; $[RH]$ = 9,86 mol l^{-1} ; $[MnO_2]$ = 4 g l^{-1}

Fig.11

INFLUENCE DU SOLVANT SUR LA VITESSE D'OXYDATION

EN PRESENCE DE CoO



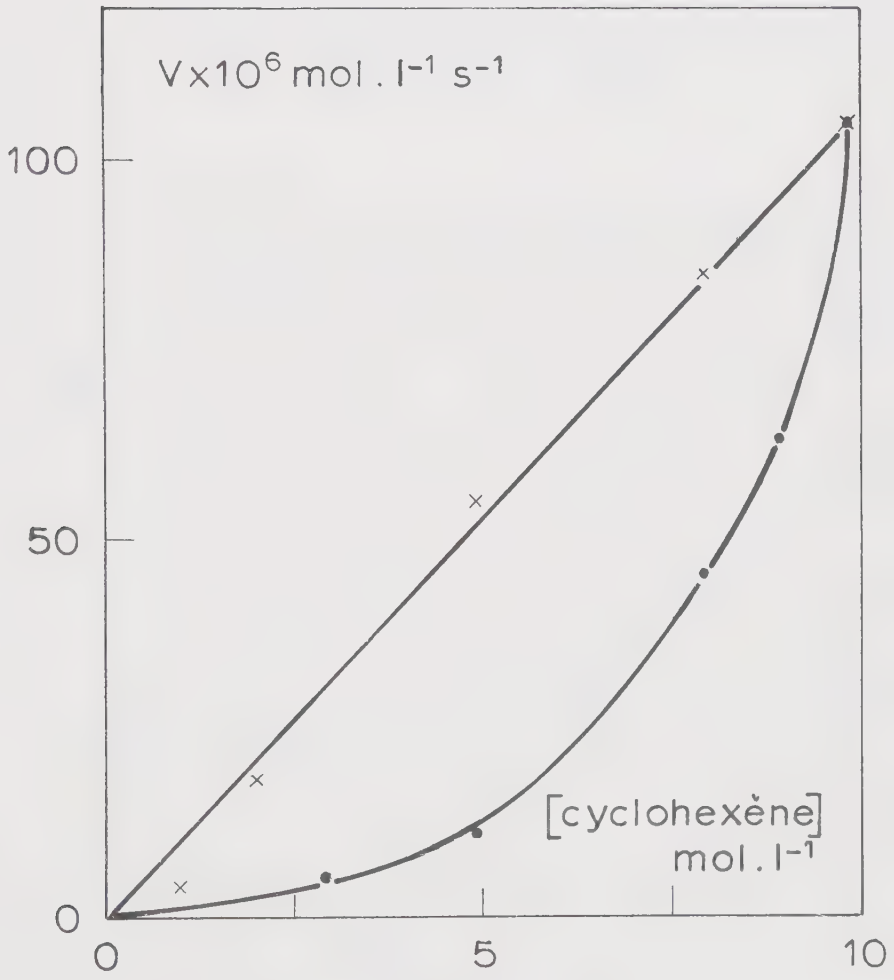
t = 60° C ; [CoO] = 100 g l^{-1}

× benzène

• cyclohexanone

Fig.12

INFLUENCE DU SOLVANT SUR LA VITESSE D'OXYDATION EN PRESENCE DE MnO_2



t = 60° C ; $[MnO_2]$ = 2 g l^{-1}

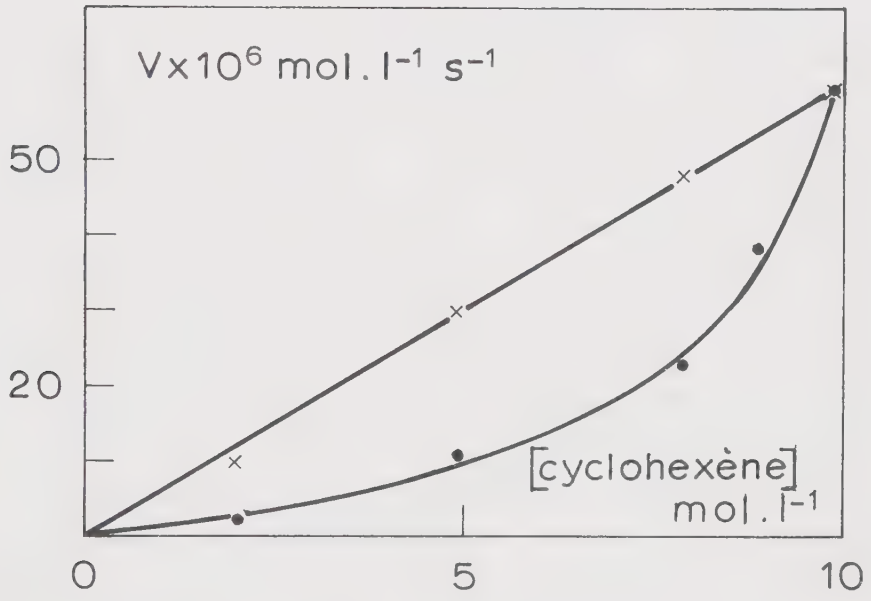
x benzène

• cyclohexanone

Fig.13

INFLUENCE DU SOLVANT SUR LA VITESSE D'OXYDATION

EN PRESENCE DE Cr_2O_3



t = 60° C ; $[Cr_2O_3]$ = 4 g l^{-1}

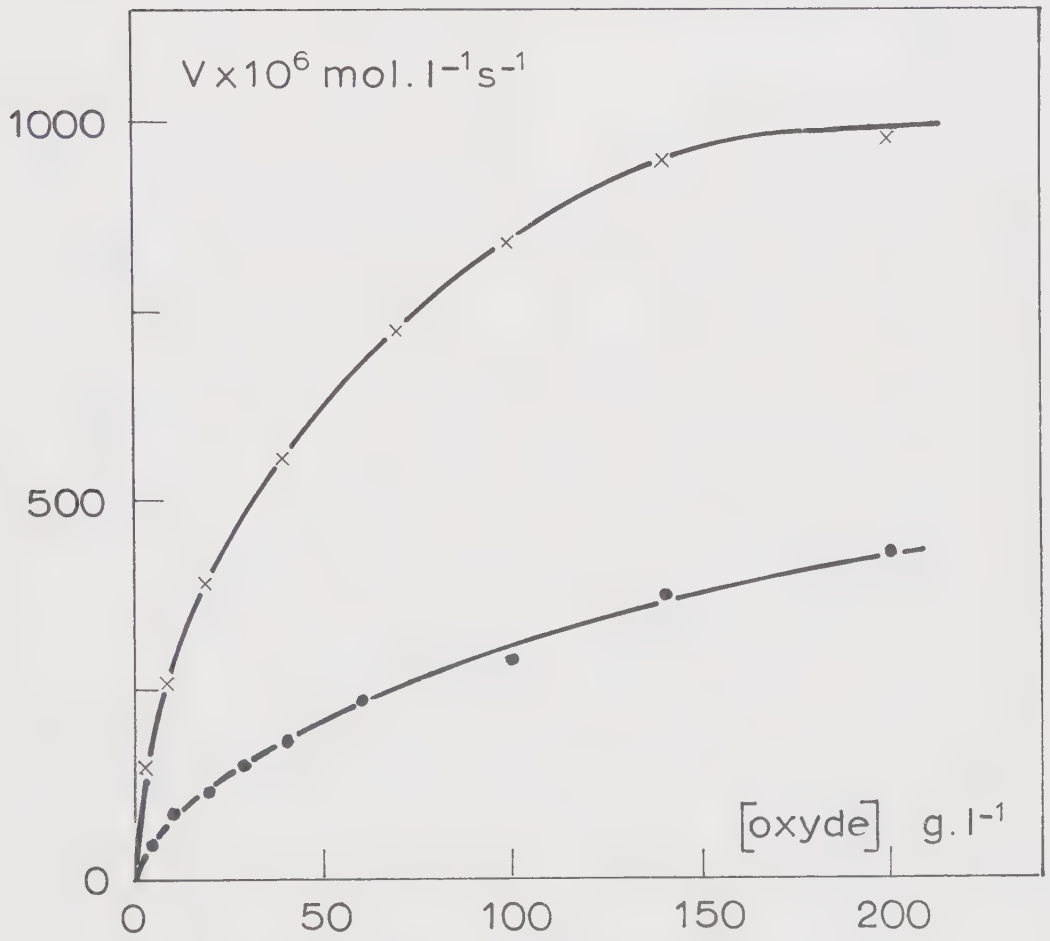
x benzène

• cyclohexanone

Fig.14

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN MnO_2 et CoO

SUR LA VITESSE D'OXYDATION



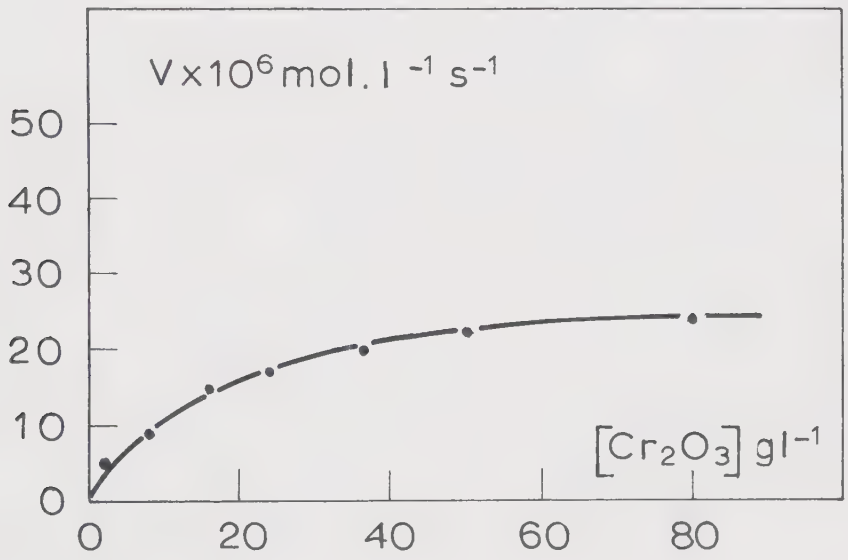
t = 60° C ; [RH] = 9,86 mol l^{-1}

x MnO_2

• CoO

Fig.15

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN Cr_2O_3 SUR LA VITESSE D'OXYDATION



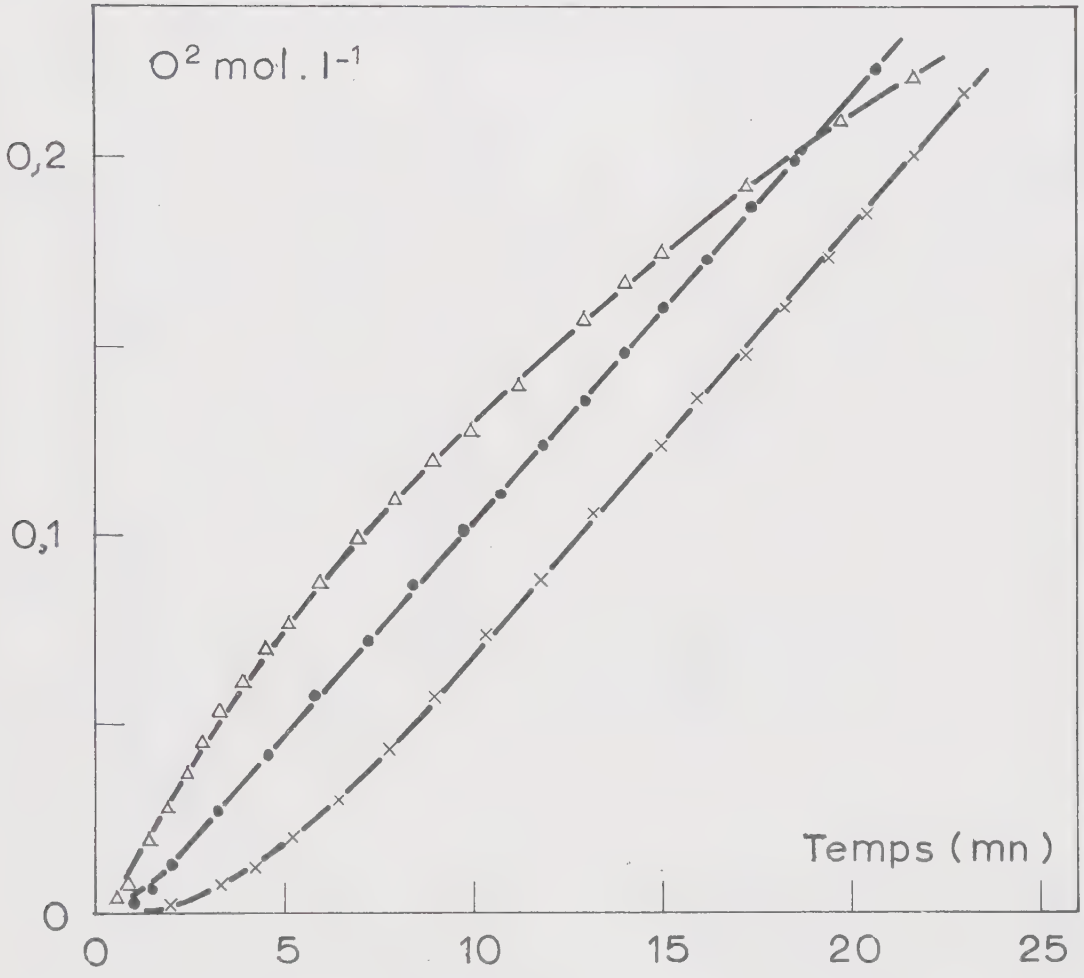
t = 30° C ; [RH] = 9,86 mol l^{-1}

Fig.16

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE EN HYDROPEROXYDE

SUR LA COURBE D'ABSORPTION D'OXYGENE

EN PRESENCE DE Cr_2O_3



t = 60° C ; $[RH]$ = 9,86 mol l^{-1} ; $[Cr_2O_3]$ = 40 g l^{-1}

× $[RO_2H]_o$ = 5 10^{-3} mol l^{-1}

● $[RO_2H]_o$ = 3 10^{-2} mol l^{-1}

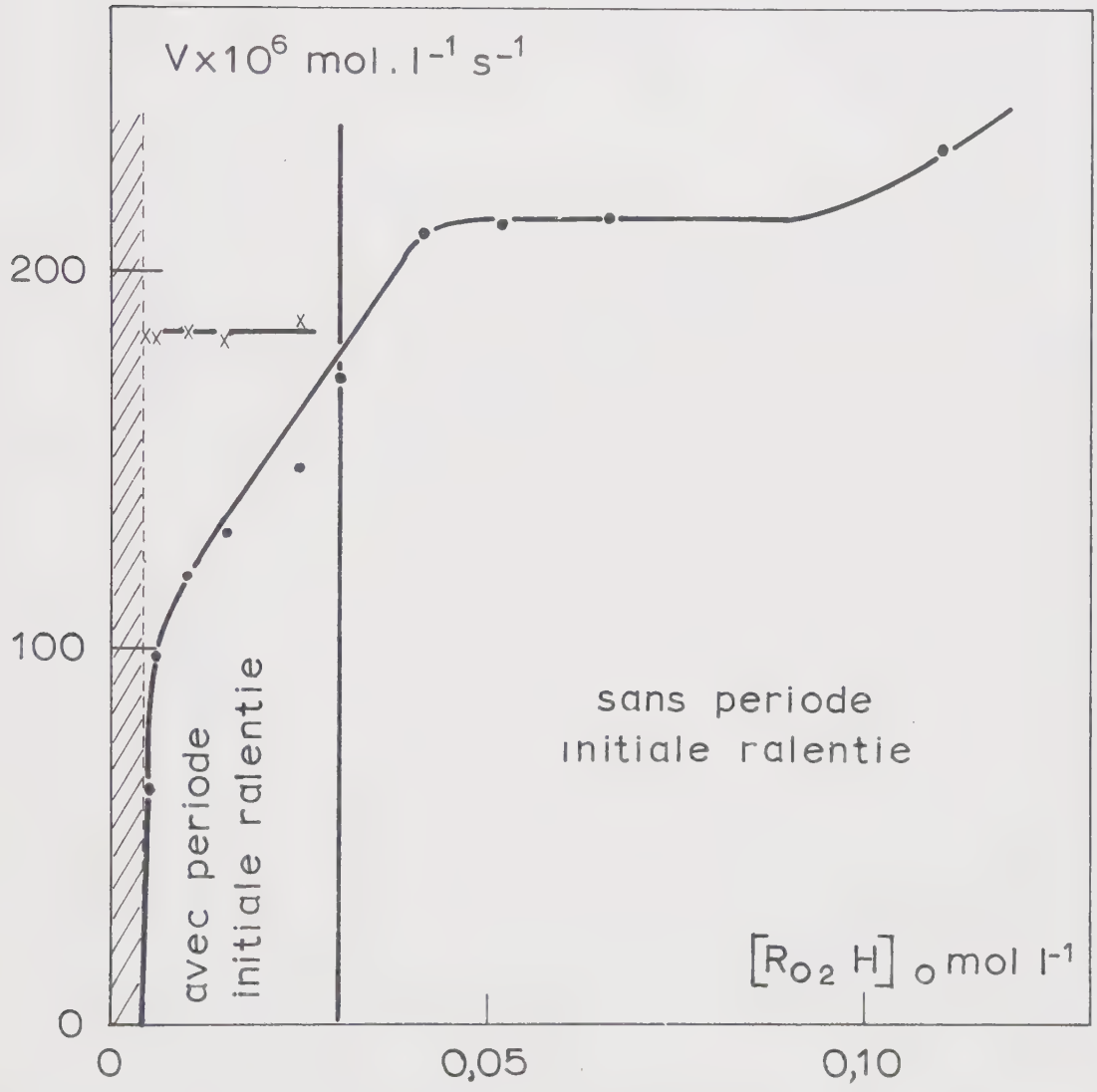
△ $[RO_2H]_o$ = 4,7 10^{-1} mol l^{-1}

Fig.17

INFLUENCE DE L'HYDROPEROXYDE SUR LA VITESSE D'OXYDATION

EN PRESENCE DE Cr_2O_3

$(0 < [RO_2H]_o < 0,1 \text{ mol } l^{-1}$



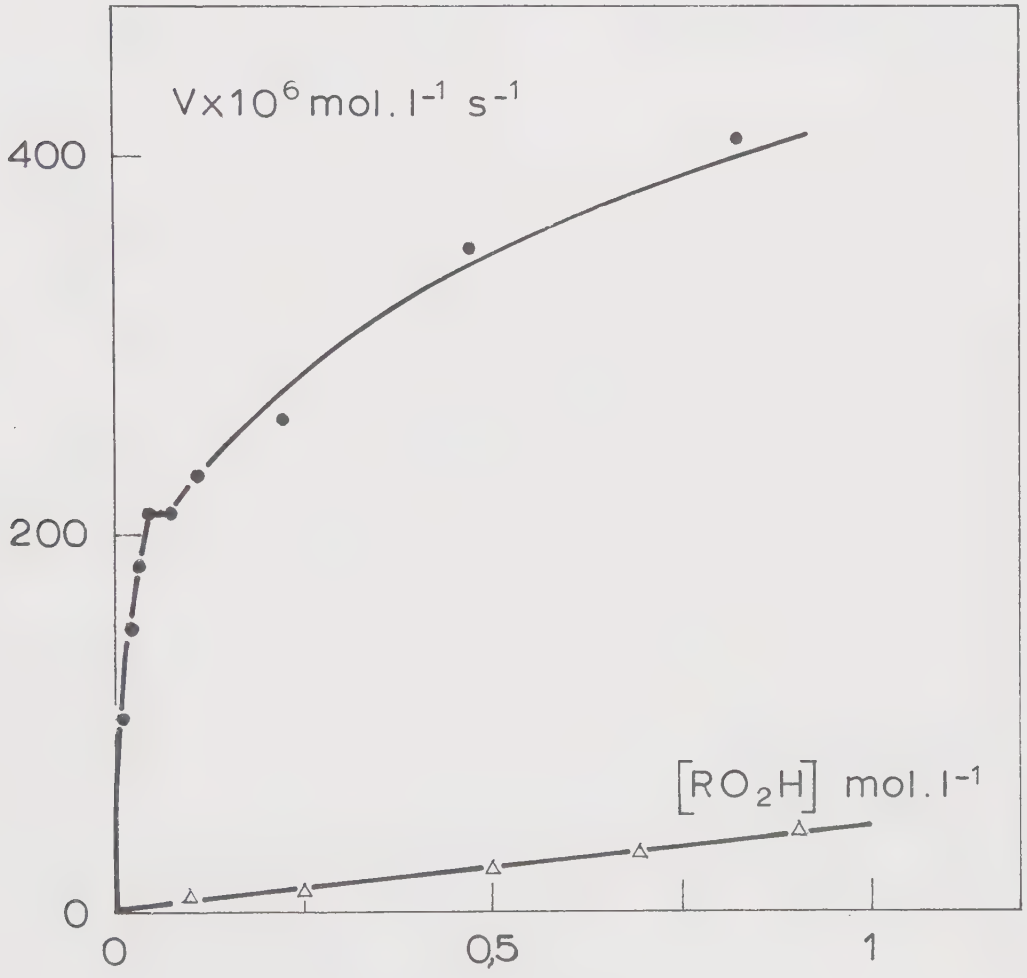
$t = 60°\ C$; $[RH] = 9,86 \text{ mol } l^{-1}$: $[Cr_2O_3] = 40 \text{ g } l^{-1}$

- ● vitesse initiale
- x vitesse stationnaire
- ▨ l'oxydation ne se produit pas.

Fig.18

INFLUENCE DE L'HYDROPEROXYDE SUR LA VITESSE D'OXYDATION EN PRESENCE DE Cr_2O_3

$0 < [RO_2H]_o < 1$ mol l^{-1}



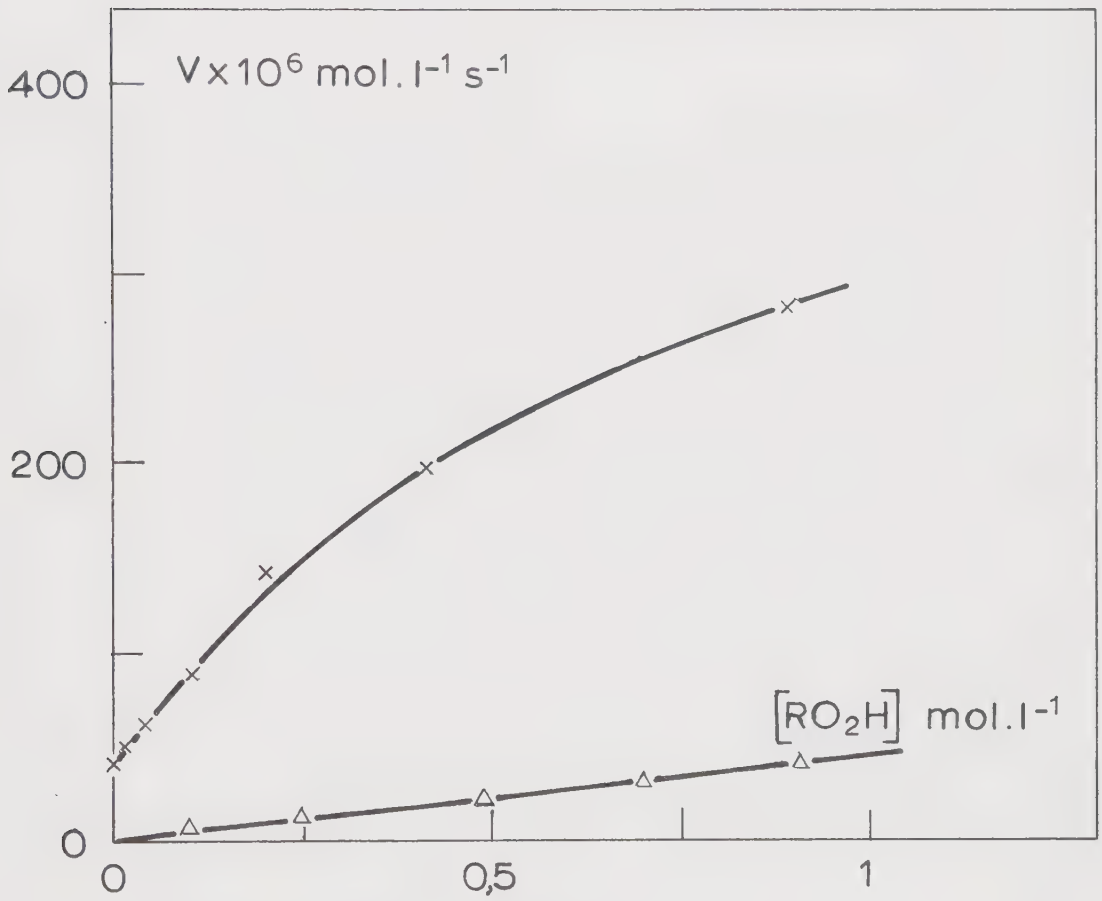
t = 60° C ; [RH] = 9,86 mol l^{-1}

△ sans Cr_2O_3

• Cr_2O_3 = 40 g l^{-1}

Fig.19

INFLUENCE DE 1'HYDROPEROXYDE SUR LA VITESSE D'OXYDATION EN PRESENCE DE Cr_2O_3



t = 60° C ; $[RH] = 9{,}86$ mol l^{-1}

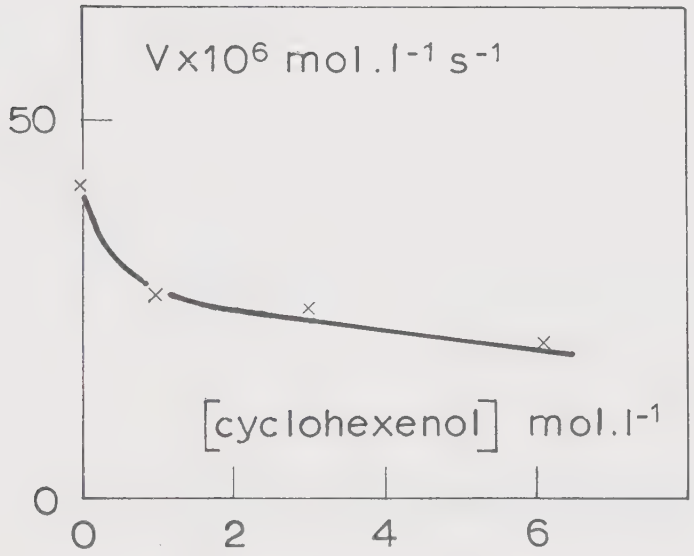
△ sans Cr_2O_3

x Cr_2O_3 = 4 g l^{-1}

Fig.20

INFLUENCE DU CYCLOHEXENOL SUR LA VITESSE D'OXYDATION

EN PRESENCE DE Cr_2O_3

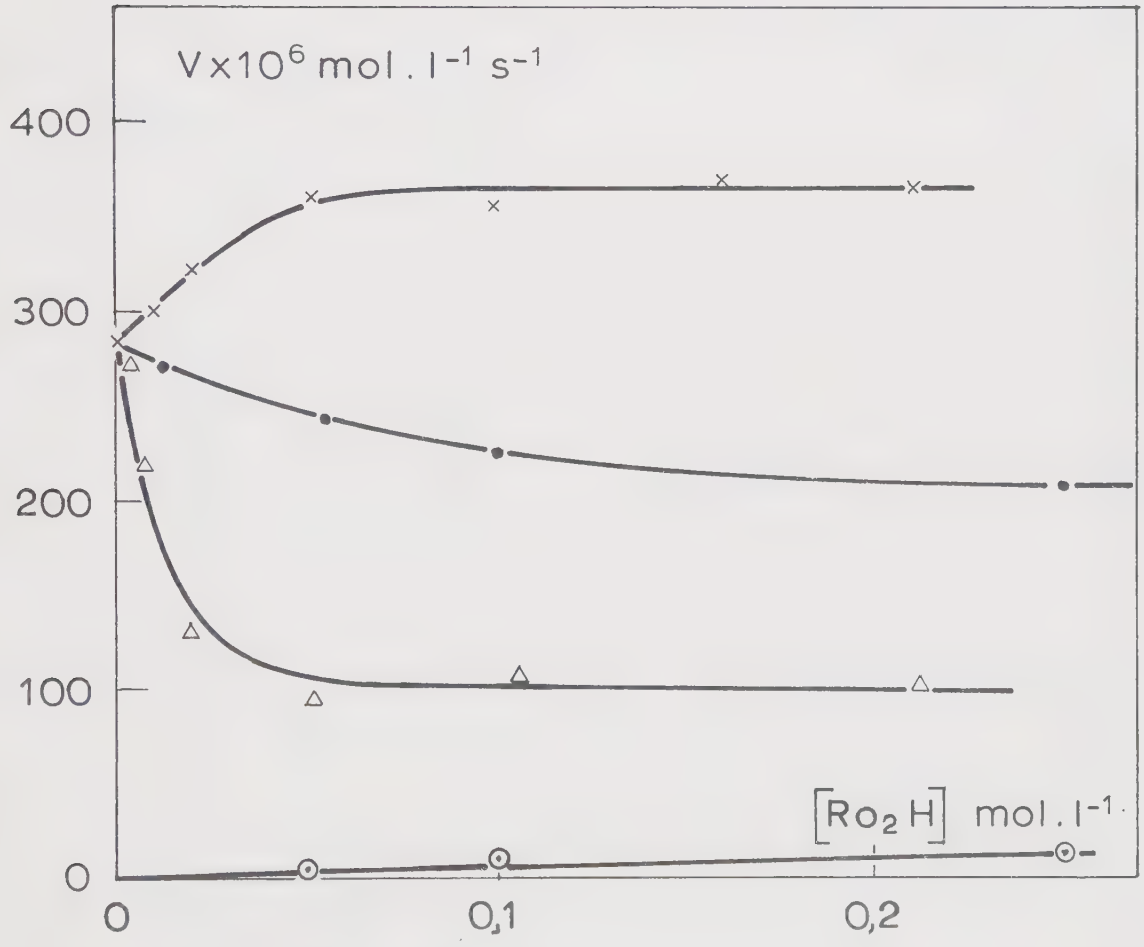


t = 60° C ; $[RH]$ = 9,86 mol l^{-1} ; $[Cr_2O_3]$ = 4 g l^{-1}

Fig. 21

INFLUENCE DE L'HYDROPEROXYDE SUR LA VITESSE D'OXYDATION

EN PRESENCE DE CoO



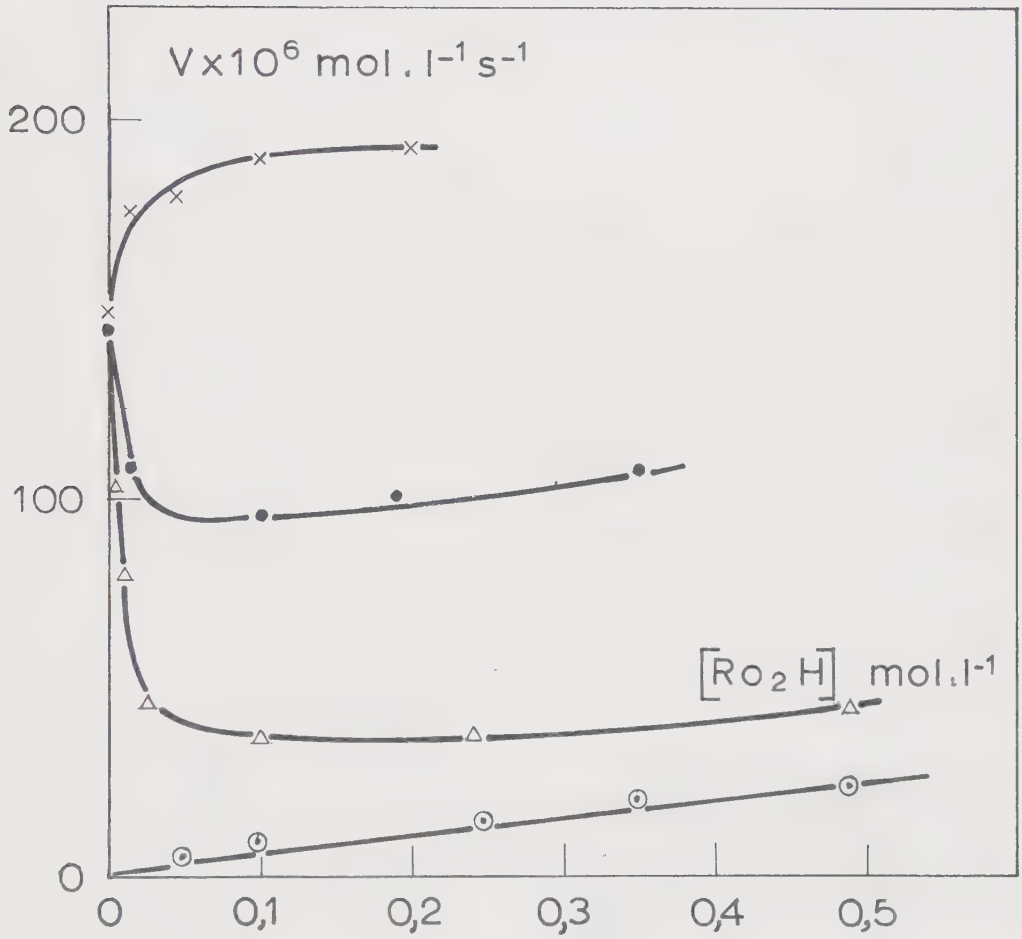
t = 60° C, [RH] = 9,86 mol l^{-1}

x solution "B"
• solution "A"
△ solution "C"
⊙ sans oxyde

[CoO] = 100 g l^{-1}

Fig.22

INFLUENCE DE L'HYDROPEROXYDE SUR LA VITESSE D'OXYDATION EN PRESENCE DE MnO_2



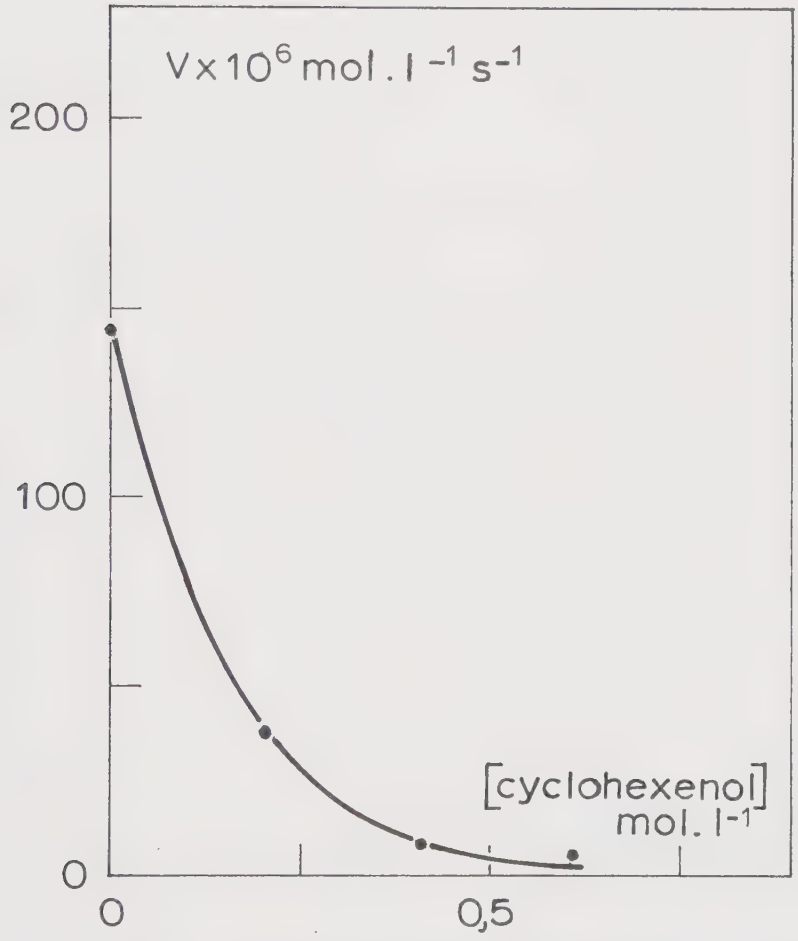
t = 60° C ; $[RH]$ = 9,86 mol. l^{-1}

x solution "B"
• solution "A"
Δ solution "C"
⊙ sans oxyde

$[MnO_2]$ = 4 g l^{-1}

Fig. 23

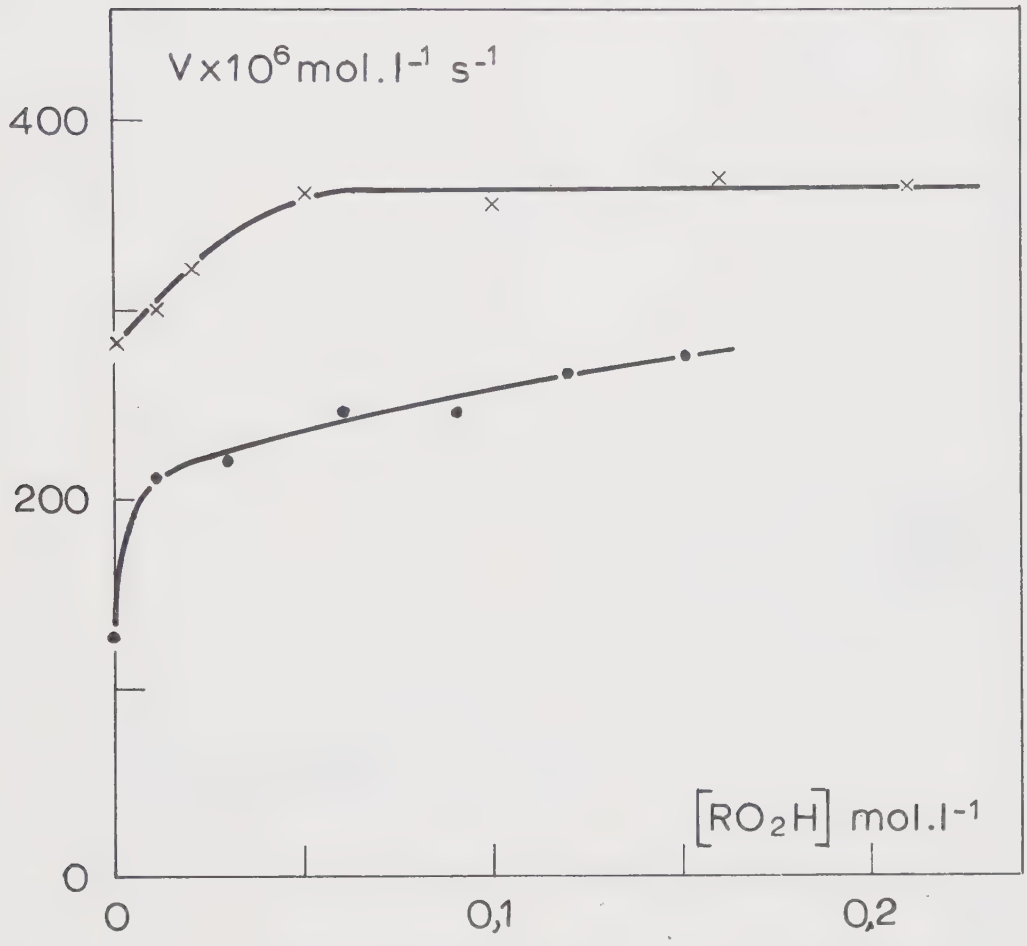
INFLUENCE DU CYCLOHEXENOL SUR LA VITESSE D'OXYDATION EN PRESENCE DE MnO_2



t = 60° C ; $[RH]$ = 9,86 mol l^{-1} ; $[MnO_2]$ = 4 g l^{-1}

Fig.24

INFLUENCE DE L'HYDROPEROXYDE SUR LA VITESSE D'OXYDATION AVEC ET SANS CYCLOHEXENOL EN PRESENCE DE CoO



t = 60° C ; [RH] = 9,86 mol l^{-1} ; [CoO] = 100 g l^{-1}

x sans cyclohexénol

• [cyclohexénol] = 0,1 mol l^{-1}

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Procédés récents de synthèse d'aliments azotés

Vu et approuvé :
Paris, le 12 juillet 1967
Le Doyen de la Faculté des Sciences
Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE